

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Rachid IDRISSI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERFACE REACTIONNELLE
EN CINETIQUE HETEROGENE
FLUORATION DE MONOCRISTAUX DE UO_2

Soutenue le 8 Décembre 1970, devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE

Président

G. PANNETIER

T. KIKINDAI

Examineurs

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Rachid IDRISSI

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERFACE REACTIONNELLE
EN CINETIQUE HETEROGENE
FLUORATION DE MONOCRISTAUX DE UO_2**

Soutenue le 8 Décembre 1970, devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE **Président**

G. PANNETIER
T. KIKINDAI **Examineurs**



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé aux Centres d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses et de Saclay (France).

Je voudrais exprimer ma reconnaissance aux Responsables de la Direction des Relations Extérieures du Commissariat à l'Energie Atomique, à Monsieur REGNAUT, Chef du Département de Chimie, et à Messieurs SAUTERON et FAUGERAS, respectivement Chef des Services de Chimie des Combustibles Irradiés et Chef du Service de Génie Chimique Radioactif du même Département.

Ma reconnaissance va également à Monsieur MASSIGNON, Adjoint au Chef du Département de Physico-Chimie à Saclay.

Monsieur le Professeur P. LAFFITTE a accepté de diriger ma Thèse et de me faire l'honneur d'en présider le jury d'examen. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements.

Je voudrais adresser à Monsieur le Professeur PANNETIER mes remerciements pour avoir accepté de faire partie du jury de ma Thèse.

Ce travail doit beaucoup à la compétence et aux directives scientifiques précieuses de Monsieur le Professeur KIKINDAI, à ses conseils et à ses encouragements constants. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude et de ma profonde reconnaissance.

Il m'est agréable de remercier Monsieur BOURGEOIS, Chef de la Section d'Etude des Procédés Avancés de Fontenay-aux-Roses, ainsi que Monsieur MANEVY, pour toute l'aide et la compréhension que j'ai trouvées auprès d'eux tout au long de ma Thèse.

J'ai bénéficié de la collaboration et de l'expérience scientifique de nombreuses personnes : Messieurs G. MATCHERET, L. M. VINCENT, D. VIGNER, B. AUGUIN, M. FOLCHER et Madame CHARPIN.

Enfin, je voudrais remercier tous mes collègues de Laboratoire pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont constamment portées, notamment Messieurs BLANCHELANDE, MANTEGA, BARACAT, BARRIER, JEANTET, CAMBONI, ROUSSEAU et Madame MAUDUIT.

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : DONNEES ACTUELLES

- CHAPITRE I - L'INTERFACE REACTIONNELLE EN CINETIQUE CHIMIQUE HETEROGENE

Connaissances et résultats actuels

I. 1 - Définitions et généralités

I. 2 - Théories actuelles

2. 1 - Réaction limitée par les phénomènes de diffusion

2. 1. 1 - Diffusion des réactifs gazeux à travers une couche de gaz

2. 1. 2 - Diffusion d'une seule phase en milieu poreux

2. 1. 3 - Modèle homogène à profil de concentration

2. 2 - Réaction limitée par l'avancement de l'interface réactionnelle

2. 2. 1 - Modèle d' "attaque uniforme à surface continuellement décroissante"

2. 2. 2 - Modèle cinétique dans le cas de produits de réaction tous gazeux

2. 2. 3 - Modèle tridimensionnel à oscillateur indépendant

2. 2. 4 - Modèle à profil de concentration variable

I. 3 - Conclusion et critiques

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERFACE REACTIONNELLE

- CHAPITRE II - ETUDE EN THERMOBALANCE

II.1 - Technique et mode opératoire

1.1 - L'échantillon solide

1.2 - Le gaz fluorant : BrF_5

1.3 - Essai-type

II.2 - Résultats expérimentaux

2.1 - Influence de l'épaisseur de la couche de UO_2

2.2 - Influence de la température de réaction

2.3 - Influence de la pression partielle de BrF_5

II.3 - Interprétation - Conclusions

3.1 - Mécanisme réactionnel

3.2 - Modèle cinétique - Anomalie

3.3 - Conclusions

- CHAPITRE III - ETUDE EN PLATINE CHAUFFANTE ET PAR ABSORPTION VOLUMETRIQUE

III. A - En platine chauffante - Microcinéma

III.1 - Technique et mode opératoire

III.2 - Résultats expérimentaux

2.1 - Pastille de UO_2 fritté

2.2 - UO_2 en poudre

2.3 - UO_2 en monocristaux

III.3 - Interprétation - Conclusion

III. B - Etude par absorption volumétrique

III.4 - Technique et réactifs

III.5 - Résultats expérimentaux - Conclusions

- CHAPITRE IV - ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DE LA FLUORATION "IN SITU" DE MONOCRISTAUX D'OXYDE UO_2

IV.1 - Technique et mode opératoire

1.1 - Diffraction électronique et fluoration "in situ"

1.2 - Conditionnement des échantillons

1.3 - Essai-type

IV. 2 - Résultats expérimentaux - Comparaison avec les prévisions théoriques

- 2.1 - Examen thermique en l'absence de fluor
- 2.2 - Fluoration à différentes températures
- 2.3 - Effet du recuit thermique en fonction de la pression de fluor
- 2.4 - La programmation des différentes structures nouvelles
- 2.5 - Hypothèse de modèles structuraux
- 2.6 - Résultats comparés

IV. 3 - Interprétation globale - Conclusions

TROISIEME PARTIE : L'INTERFACE REACTIONNELLE ET L'ACTE
ELEMENTAIRE CHIMIQUE

- CHAPITRE V -

V. 1 - L'acte élémentaire en cinétique hétérogène

- 1.1 - Définition
- 1.2 - Etapes de l'acte élémentaire chimique

V. 2 - Le problème du modèle cinétique

- 2.1 - Insuffisances des théories actuelles
- 2.2 - Les principaux paramètres d'un modèle cinétique complet

- A - Le profil structural
- B - Le profil énergétique
- C - Le profil chimique

- 2.3 - Hypothèse du "processus à n états intermédiaires en interaction permanente"

V. 3 - Pour un "modèle cinétique à triple profil"

- 3.1 - Contribution du Profil Structural (P. S.)
- 3.2 - Contribution du Profil Energétique (P. E.)
- 3.3 - Contribution du Profil Chimique (P. C.)

V. 4 - Conclusion

- CHAPITRE VI - CONCLUSIONS GENERALES

- CHAPITRE VII - ANNEXES

VII. 1 - Annexe I - Etude en thermobalance

VII. 2 - Annexe II - Etude en platine chauffante - Microcinéma

VII. 3 - Annexe III - Etude de la fluoration "in situ" par diffraction électronique

- CHAPITRE VIII - BIBLIOGRAPHIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERFACE REACTIONNELLE EN CINETIQUE HETEROGENE FLUORATION DE MONOCRISTAUX DE UO_2

La cinétique chimique des réactions en phase hétérogène est la moins bien connue et étudiée de la Chimie-Physique. Pourtant les processus et lois qu'elle met en oeuvre jouent à l'heure actuelle un rôle fondamental dans de nombreux secteurs industriels : industrie des semi-conducteurs, métallurgie des poudres, synthèses à hautes températures, pétrochimie, traitement des minerais, énergie nucléaire (diffusion gazeuse, retraitement des combustibles irradiés ...), corrosion, pollution atmosphérique et dans bien d'autres domaines encore.

La réaction chimique en phase homogène, dans les systèmes gazeux comme en milieu liquide dilué, a fait l'objet, quant à elle, de très nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux. La théorie des collisions, d'une part, celle du complexe activé, d'autre part, présentent deux aspects du mécanisme qui permettent d'en comprendre les caractères principaux.

Ces théories font appel à de nombreuses lois qui sont empruntées à la Physique Statistique. Malheureusement, pour la cinétique hétérogène, ce n'est guère le cas : les données actuelles de la Physique de l'état solide n'arrivent pas encore à fournir suffisamment de relations et de lois pouvant constituer les bases d'une théorie valable de la réaction chimique hétérogène.

Une autre raison à ces insuffisances réside dans le fait qu'on ne dispose pas encore de nombreux résultats expérimentaux bien qu'on ait engagé un grand effort durant ces trente dernières années. En effet, certains travaux originaux sont restés soumis soit au secret militaire (énergie atomique), soit au secret industriel et technologique, comme c'est le cas pour certains semi-conducteurs et métaux spéciaux.

Il faut signaler, enfin, l'inaptitude des appareillages et des techniques mis en oeuvre pour une approche efficace et sûre de phénomènes aussi fins et complexes que la germination, l'existence du front de réaction, sa nature et ses lois d'évolution ou encore les mécanismes de la catalyse hétérogène et ceux de la réaction solide-solide.

Il s'agit là d'un travail immense dont certains aspects commencent à peine à être étudiés. C'est notamment le cas, qui nous intéresse ici, de l'interface réactionnelle : son existence, sa nature physico-chimique et son importance dans l'acte élémentaire chimique.

Par un choix judicieux des techniques expérimentales mises en oeuvre, nous avons réussi à approcher les phénomènes dans toute leur complexité et leur finesse au prix, parfois, de manipulations délicates et dangereuses ; exemple la fluoration "in situ" de monocristaux de UO_2

dans un diffracteur à électrons rapides ou l'emploi de BrF_5 .

Par ailleurs, l'efficacité de ces techniques nous a permis d'aboutir à des résultats originaux, ce qui nous a encouragés à essayer de comprendre la nature physico-chimique de l'interface réactionnelle et à préconiser une explication quant à sa formation et à son évolution.

Enfin nous avons contribué, dans un effort de synthèse tenant compte de nos travaux et des recherches publiées ailleurs, à une nouvelle formulation de l'acte élémentaire chimique en cinétique hétérogène tant du point de vue physico-chimique que de celui d'un modèle mathématique adéquat.

Ainsi, dans une première partie, nous ferons le point des connaissances et résultats actuels relatifs à l'interface réactionnelle en cinétique hétérogène. Dans une seconde partie, nous exposerons en détails les techniques expérimentales mises en oeuvre, les produits de base et les modes opératoires employés ainsi que les résultats obtenus et les premières conclusions à en tirer. Enfin, dans une troisième partie, nous aborderons l'acte élémentaire chimique et sa liaison particulière avec l'interface réactionnelle. Nous verrons alors quelles sont les modifications et améliorations à apporter aux différents modèles cinétiques existants pour une meilleure représentation des processus, divers et complexes, qui caractérisent la réaction chimique hétérogène.

Pour plus de concision, la description détaillée des appareillages et des techniques mis en oeuvre est présentée en Annexe.

PREMIERE PARTIE

DONNEES ACTUELLES

CHAPITRE I

L'INTERFACE REACTIONNELLE EN CINETIQUE CHIMIQUE HETEROGENE

Connaissances et résultats actuels

I.1 - Définitions et généralités

Une réaction chimique relève d'une cinétique hétérogène toutes les fois qu'elle met en oeuvre deux phases distinctes ou même, dans le cas d'une seule phase, quand elle donne naissance à deux ou plusieurs produits distincts. C'est le cas d'une réaction gaz-solide, solide-solide (transformations allotropiques), etc... C'est aussi le cas en milieu liquide concentré où les phénomènes se trouvent compliqués par les interactions diverses entre les molécules des réactifs, des produits de réaction ou du solvant.

Soit le cas général de réaction-type :



Le processus global comporte en réalité différents stades :

- 1 - Arrivée du gaz à la surface propre du réactif solide.
- 2 - Activation et germination.
- 3 - Formation et propagation de l'interface réactionnelle avec libération des produits de réaction.
- 4 - Evacuation des produits de réaction, gazeux ou solides et renouvellement de la surface d'attaque.
- 5 - Cheminement du gaz réactif jusqu'à la surface du solide. Le cycle recommence et la réaction progresse.

C'est au niveau de ces différents stades que certaines simplifications sont introduites par divers auteurs pour pouvoir étudier tel ou tel mécanisme particulier.

Ainsi, à un certain degré de l'avancement de la réaction, le départ des produits de réaction, comme l'arrivée du gaz réactif, peuvent avoir à s'effectuer à travers une couche de produit de réaction plus ou moins poreux. Le processus global est alors limité par les phénomènes de diffusion.

Si, au contraire, la réaction est rapide, sans formation de couche de diffusion ou avec élimination instantanée de celle-ci et renouvellement permanent de la surface du réactif

solide, dans ce cas seule la réaction chimique limite la vitesse d'évolution du système. On dit que, dans ce dernier cas, c'est l'avancement de l'interface réactionnelle qui règle la cinétique globale en fonction des seules conditions opératoires.

Nous verrons combien il est important de préciser, à chaque fois, ce qu'on entend par "conditions opératoires" et notamment, outre les concentrations de réactifs, les températures, la nature et le rapport de masse des phases en présence, les propriétés physiques des solides, les effets catalytiques, etc...

- L'interface réactionnelle

La réaction hétérogène est localisée au niveau d'un "front de réaction", c'est-à-dire d'une zone réactionnelle, d'épaisseur et de forme variables, séparant deux domaines de l'espace où les espèces chimiques sont différentes. L'existence de ce front de réaction peut être due à deux séries de causes de nature dissemblable. Ou la formation de ce front est liée à la lenteur relative des processus de diffusion, ou elle est due à une cause purement chimique : une plus grande réactivité des atomes ou des molécules du solide situés à l'interface séparant celui-ci des autres phases en présence. Dans ce dernier cas, le vocable d'interface réactionnelle remplace celui de front de réaction [1] [2] [3].

I. 2 - Théories actuelles

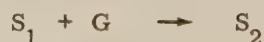
Parmi ces théories, rares sont celles qui traitent des cas généraux. Souvent ce sont des développements mathématiques et physiques dérivés de théories connues et appliquées à des cas bien précis. Les résultats expérimentaux sont alors relatifs soit à des systèmes simples, soit à des conditions opératoires ne permettant l'étude que d'un aspect particulier du système complexe concerné [4] [5].

C'est ainsi qu'en examinant les différentes théories actuelles, on peut les classer en deux catégories distinctes :

- 1 - La réaction hétérogène est limitée par les processus de diffusion.
- 2 - La réaction hétérogène est limitée par l'avancement de l'interface réactionnelle, en l'absence de toute diffusion.

I. 2. 1 - Réaction limitée par les phénomènes de diffusion

Soit la réaction simple, de type :



La formation et l'évolution de l'interface réactionnelle conduisent à l'apparition d'une couche de produit de réaction constituée par un solide S_2 plus ou moins poreux. Dans ce cas il y aura diffusion à travers cette couche S_2 . Différents cas peuvent se présenter selon que les réactifs diffusent ou non dans les deux sens et selon le degré de porosité de la couche formée.

Pour rendre compte de la vitesse de réaction, plusieurs auteurs ont proposé des équations mathématiques fondées sur différentes hypothèses plus ou moins simplificatrices [6]. En général, le solide est assimilé à un ensemble homogène de grains sphériques identiques.

Ainsi J. S. ANDERSON (1953) considère, dans le cas où la naissance du second solide S_2 n'entraîne pas la formation d'une phase nouvelle supplémentaire, qu'il existe une analogie entre le mécanisme de la réaction et la conduction thermique à l'intérieur d'une sphère [7].

Aussi propose-t-il l'équation obtenue par H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER en 1947 [8], dans laquelle il remplace le rapport entre la température moyenne intérieure au temps t et la température extérieure d'une part, et le coefficient de diffusivité de la substance (quotient de la conductibilité thermique par le produit de la densité par la chaleur spécifique) d'autre part, respectivement par la fraction globale " C " de la réaction, accomplie au temps t et par le coefficient de diffusion " D ".

On aura alors :

$$C = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 n^2 D t}{a^2} \right) \right]$$

avec :

n nombre entier positif

a rayon du grain sphérique

En 1956, G. VALENSI préconise une équation différentielle [9]. Il suppose que la quantité de solide transformée en un point, durant un temps élémentaire et par unité de surface, est proportionnelle au gradient de son potentiel chimique dans la direction perpendiculaire à la surface envisagée. Dans le cas d'une symétrie sphérique, il aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{2 M_o K_D t}{d_o a^2} = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - C)^{2/3} - \frac{1}{\Delta - 1} [1 + (\Delta - 1) C]^{2/3}$$

avec :

M_o = masse moléculaire du solide initial

d_o = densité

K_D = perméabilité du produit

a = rayon des grains sphériques

Δ = coefficient d'expansion, rapport de PILLING et BEDWORTH [10], rapport entre le volume d'une quantité de solide formée et celui de la quantité de réactif solide qui lui a donné naissance.

R. F. DE MARCO et ses collaborateurs établissent une autre équation [11]. Ils font les hypothèses suivantes : la vitesse de transformation du solide S_1 est proportionnelle à la quantité de ce solide restant, à la perméabilité de la couche de solide S_2 et inversement proportionnelle à l'épaisseur de cette même couche. Ils aboutissent alors à la relation suivante :

$$\text{Log } (1 - C) = K \sqrt{t}$$

(K étant la constante de vitesse).

En 1962 et 1963, d'autres auteurs reviennent sur l'expression mathématique de la diffusion effective dans les milieux poreux.

C'est S. PRAGER [12] qui calcule les limites supérieures du coefficient de diffusion effective en milieu poreux, dans l'hypothèse d'une géométrie quelconque.

H. L. WEISSBERG [13] reprendra ce même modèle et l'appliquera au cas idéal d'un lit de particules sphériques disposées au hasard. Il aboutira alors à la relation :

$$\frac{D_e}{D_o} = \frac{\Phi}{1 + \frac{1}{2} (1 - \Phi)}$$

dans laquelle :

Φ = fraction du volume non occupé par les sphères

D_o = coefficient de diffusion dans l'espace libre

D_e = coefficient de diffusion effective, défini comme étant le rapport du flux moyen au gradient de concentration.

Z. HASHKIN et S. SHTRIKMAN [14] ont montré par la suite que le second membre de l'équation précédente constitue pour $\Phi \rightarrow 1$, la limite supérieure de $\frac{D_e}{D_o}$ dans un milieu isotrope pour toute valeur de Φ et même quand les grains solides ne sont pas des sphères.

En 1967, ce sont A. A. ABRAMOV et E. B. POPOV qui étudient la propagation du front de réaction dans un solide [15].

Le système examiné se présente ainsi :



La réaction a lieu à la surface du solide S_1 par attaque du gaz G_1 . Elle donne naissance à un nouveau solide S_2 poreux et à un gaz de réaction G_2 qui diffuse à travers la couche de produit poreux S_2 . Il y a alors diffusion multiple dans les deux sens. On suppose que le front de réaction progresse dans une seule direction perpendiculaire à la surface du solide S_1 , on néglige les effets de diffusion thermique autres que la concentration et la convection et l'on suppose enfin que cette diffusion s'opère à température constante.

Ces auteurs aboutissent à l'équation de diffusion suivante :

$$\rho V \frac{\delta k_1}{\delta z} = - \frac{d}{dz} \left\{ \frac{\rho m_1}{m_2} D_{1,2} \frac{d}{dz} [(1 - k_1) m] \right\}$$

dans laquelle :

m = masse moléculaire moyenne : $\frac{1}{m} = \frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2}$

k_1, k_2 = les concentrations des gaz G_1 et G_2 de masses moléculaires respectives m_1 et m_2 , ($k_1 + k_2 = 1$)

$D_{1,2}$ = coefficient d'interdiffusion

ρ = densité du gaz

Une solution plus rigoureuse de ce problème aurait nécessité le recours à différentes équations d'état et à un système complexe d'équations de conservation hydrodynamique, comme le proposent J.O. HIRSCHFELDER et coll. [16] et V.P. MOTULEVICH [17].

Enfin tout récemment, en 1968, B.F. YUDIN dans des travaux qui remontent à 1966 [18], étudie la cinétique des processus mettant en jeu une phase solide mais ne donnant lieu qu'à la formation de produits de réaction gazeux.

Pour la réaction chimique à l'interface, BUDNIKOV et GINSTLING [19], à partir des principes généraux de la cinétique formelle, proposent :

$$\frac{dg}{d\tau} = K (1 - g)^{2/3} \quad (\text{réactions d'ordre zéro})$$

et
$$\frac{dg}{d\tau} = K (1 - g)^{5/3} \quad (\text{réactions du premier ordre})$$

Dans les deux cas, g est le degré de conversion du solide.

Pour les réactions limitées par les phénomènes de diffusion, GINSTLING et BROUNSHTEIN [20] recommandent l'expression :

$$\frac{dg}{d\tau} = K \cdot \frac{(1 - g)^{1/3}}{1 - (1 - g)^{1/3}}$$

Mais B.F. YUDIN, à juste raison, fait remarquer que ces formules sont trop générales et ne traduisent pas toute l'influence, sur la vitesse de réaction, de la composition des grains, de leurs propriétés physiques (porosité, défauts, impuretés, ...) et de toutes les conditions opératoires : concentration, température, pression, nature et proportions des phases solides en présence.

1.2.1.1 - Diffusion des réactifs gazeux à travers une couche de gaz

S'il s'agit d'un processus stationnaire, le taux de perte du constituant i est proportionnel à la surface de diffusion S et inversement proportionnel au parcours de diffusion x :

$$\frac{dm_i}{d\tau} = K_i \frac{S}{x}$$

On peut alors envisager différents cas :

a) Diffusion unilatérale : La vitesse de diffusion d'un des constituants est très supérieure à celle de l'autre ($k \rightarrow i$). On a alors :

$$n_i D_{ik} (C_o - C)_i \ll n_k D_{ki} (C_o - C)_k$$

avec :

n_i et n_k = coefficients stoechiométriques de la réaction

D_{ik} , D_{ki} = coefficients d'interdiffusion entre les gaz i et k

C_{oi} , C_i = respectivement concentrations du gaz i à l'interface solide-gaz i et à l'équilibre en interaction avec k .

Dans ce cas de diffusion unilatérale prépondérante, B. F. YUDIN aboutit à la relation :

$$\frac{dg_i}{d\tau} = \frac{3 K_i}{r_{oi}^2 D_i} \cdot \frac{\left(\frac{n_k M_k D_i}{n_i M_i D_k} g_i + \frac{\Delta V_o D_i}{W_{oi}} + 1 \right)^{2/3}}{\sqrt[3]{\frac{n_k M_k D_i}{n_i M_i D_k} g_i + \frac{\Delta V_o D_i}{W_{oi}} + 1} - \sqrt[3]{1 - g_i}}$$

avec alors :

$$K_i = \frac{n_k M_k}{n_i M_i} D_{ki} (C_o - C)_k \text{ en g/cm. sec (ML}^{-1} \text{T}^{-1})$$

et

ΔV_o = porosité totale par gramme du mélange réactionnel au temps $\tau = 0$ soit

$$\begin{aligned} \Delta V_o &= V_{app} - V_{ds} = \frac{W_{oi} + W_{ok}}{D_{app}} - \frac{W_{oi} - W_{ok}}{D_{ds}} \\ &= \frac{4}{3} \pi n_i [(r_{oi} + x_o)^3 - r_{oi}^3] \text{ à } \tau = 0 \end{aligned}$$

dans laquelle

W_o , V et D sont respectivement les poids de réactifs, leurs volumes et leurs densités.

b) Diffusion de i dans k ($i \rightarrow k$), i étant en concentration très faible devant celle de K . On aura dans ce cas :

$$\frac{dg_i}{d\tau} = \frac{D_{ik} (C_o - C)_i S_i}{W_{oi} \cdot x_\tau} \quad \text{soit}$$

$$\frac{dg_i}{d\tau} = \frac{K_i (1 - g_i)^{2/3}}{r_{oi}^2 \sqrt[3]{L g_i + M + 1} - \sqrt[3]{1 - g_i}}$$

dans laquelle :

$$L = \frac{n_k M_k D_i}{n_i M_i D_k}$$

$$M = \frac{\Delta V_o D_i}{W_{oi}}$$

$$K_i = \frac{3 D_{ik} (C_o - C)_i}{D_i}$$

c) Cas d'une diffusion à contre-courant

C_{ok} et C_{oi} sont alors comparables. Dans ces conditions la première loi de Fick permet d'écrire dans l'hypothèse d'un processus statique

$$V_i = \frac{D_{ik} (C_o - C)_i S_i}{x_i}$$

avec :

S_i = surface de diffusion

x_i = parcours de diffusion du constituant i

C = la concentration en moles. cm^{-3}

Le taux de perte du constituant i s'écrira alors :

$$\frac{dg_i}{d\tau} = G \cdot \frac{K_1 (1 - g_i)^{2/3} + K_2 (L g_i + M + 1)^{2/3}}{\sqrt[3]{L g_i + M + 1} - \sqrt[3]{1 - g_i}}$$

avec :

$$G = \frac{3 M_i}{r_{oi}^2 D_i n_i}$$

$$K_1 = n_i D_{ik} (C_o - C)$$

$$K_2 = n_i D_{ki} (C_o - C)$$

G est indépendant de la température. Par contre K_1 et K_2 en dépendent. Les trois constantes sont indépendantes du taux de conversion g_i , donc du temps.

Ainsi pour $\tau = 0$ et $g_i = 0$, on aura :

$$\left(\frac{dg_i}{d\tau} \right)_{\tau=0} = G \cdot \frac{K_1 + K_2 (M + 1)^{2/3}}{\sqrt[3]{M + 1} - 1}$$

On remarque alors que la vitesse de réaction est exclusivement limitée par l'avancement de la réaction chimique dès lors que la porosité est nulle, tout au moins dans les premiers instants du phénomène.

Il est important de noter enfin que dans les trois cas, le rapport des constituants dans le mélange réactionnel joue un rôle non négligeable dans le mécanisme et doit par conséquent intervenir dans l'expression mathématique du modèle cinétique correspondant,

1.2.1.2 - Diffusion d'une seule phase en milieu poreux

En 1968, RECK R.A. et RECK G.P. étudièrent le cas de la diffusion d'une seule phase d'espèce B^* se formant à une vitesse constante et égale à celle de leur disparition en un point quelconque de l'espace poreux du milieu de diffusion [21].

Ces auteurs développent un modèle de calcul de la constante de vitesse effective de la réaction dans divers cas de disparition des espèces réagissantes B^* soit avant d'atteindre la surface du solide, soit par réaction finie sur sa surface, soit encore par compétition surface-volume environnant.

Ils se placent enfin dans le cas d'un milieu poreux représenté par une suspension de sphères uniformes, réparties au hasard [22].

Les résultats sont présentés en termes de fonction de corrélation $P(\epsilon)$ de ϵ donnant la probabilité pour qu'un point choisi au hasard soit hors-phase solide, à la distance ϵ de la surface de la particule solide la plus proche.

Pour les valeurs limites de la constante de vitesse effective k on aboutit aux formules suivantes :

a) Limite supérieure

$$K \ll \left\{ V^{-1} \int_{\Omega} \left[D \left(\frac{\delta C^*(r)}{\delta r} \right)^2 + K_o C^*(r)^2 \right] dr + K' V^{-1} \int_{\Sigma} C^*(r)^2 dS \right\} \left(V^{-1} \int_{\Omega} C(r) dr \right)^{-2}$$

dans laquelle :

$C^*(r)$ = la concentration, en espèces chimiques B^* au point r
 Σ = surface de l'interface vide-solide
 V = volume

b) Limite inférieure

$$K \gg \sigma^2 \left(V^{-1} \int_{\Omega} \left[D^{-1} J_r^{*2} + K_o C(r)^2 \right] dr + K'^{-1} V^{-1} \int_{\Sigma} |J_r^*|^2 dS \right)^{-1}$$

dans laquelle :

J^* = flux de concentration en fonction de r , tel que

$$\frac{\delta J^*(r)}{\delta r} = \sigma - k_o C^*(r)$$

avec

σ = taux de formation des espèces activées B^* soit

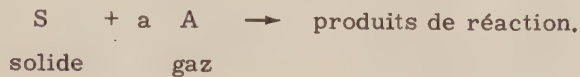
$$\sigma = k < C > = k \cdot \bar{c}$$

- Remarque :

Ces limites sont établies en fonction de données statistiques du milieu poreux considéré. La connaissance de la géométrie exacte des constituants du milieu est d'une importance fondamentale dans toute comparaison de résultats expérimentaux aux prévisions théoriques découlant d'un modèle préalablement choisi.

1.2.1.3 - Modèle homogène à profil de concentration (figures 1 et 2)

C'est le modèle développé, en 1967, par M. ISHIDA et C. Y. WEN, pour les réactions hétérogènes limitées par les processus de diffusion à travers la couche poreuse du produit de réaction solide [23]. Soit :



Un bilan matière pour le gaz réactif A et le solide S donne :

$$\epsilon \frac{\delta C_A}{\delta t} = \nabla \cdot (D_{eA} \nabla C_A) - r_A$$

avec

$$\frac{\delta C_S}{\delta t} = -r_S \quad \text{et} \quad r_A = a \cdot r_S \quad \text{et}$$

r_A, r_S = taux de réaction du gaz A et du solide S.

Les conditions aux limites seront :

$$D_{eA} \nabla C_A = k_{mA} (C_{Ao} - C_A) = \text{à la surface du solide}$$

$$\nabla C_A = 0 = \text{au centre}$$

$$C_S = C_{So} = \text{au temps } t = 0$$

Pour la "zone diffusionnelle", ces auteurs aboutissent aux relations suivantes :

$$D_{eA} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) = 0$$

$$C_S = 0 \quad \text{et}$$

$$D_{eA} \frac{dC_A}{dr} = k_{mA} (C_{Ao} - C_A) \quad \text{à } r = R$$

L'équation de la concentration du gaz A est telle que

$$\frac{C_A - C_A^*}{C_{Ao} - C_A^*} = \frac{C_{Am} - C_A^*}{C_{Ao} - C_A^*} \cdot \frac{\xi \cdot \text{sh}(\xi' \xi)}{\xi \cdot \text{sh}(\xi' \xi_m)} \quad \text{pour } 0 < r < r_m$$

et

$$\frac{C_A - C_A^*}{C_{Ao} - C_A^*} = \frac{C_{Am} - C_A^*}{C_{Ao} - C_A^*} \cdot \frac{\xi_m}{\xi} \cdot \frac{1 - \xi + \xi / N_{sh}}{1 - \xi + \xi_m / N_{sh}} + \frac{1 - \xi_m / \xi}{1 - \xi_m + \xi_m / N_{sh}}$$

ceci, pour $r_m < r < R$

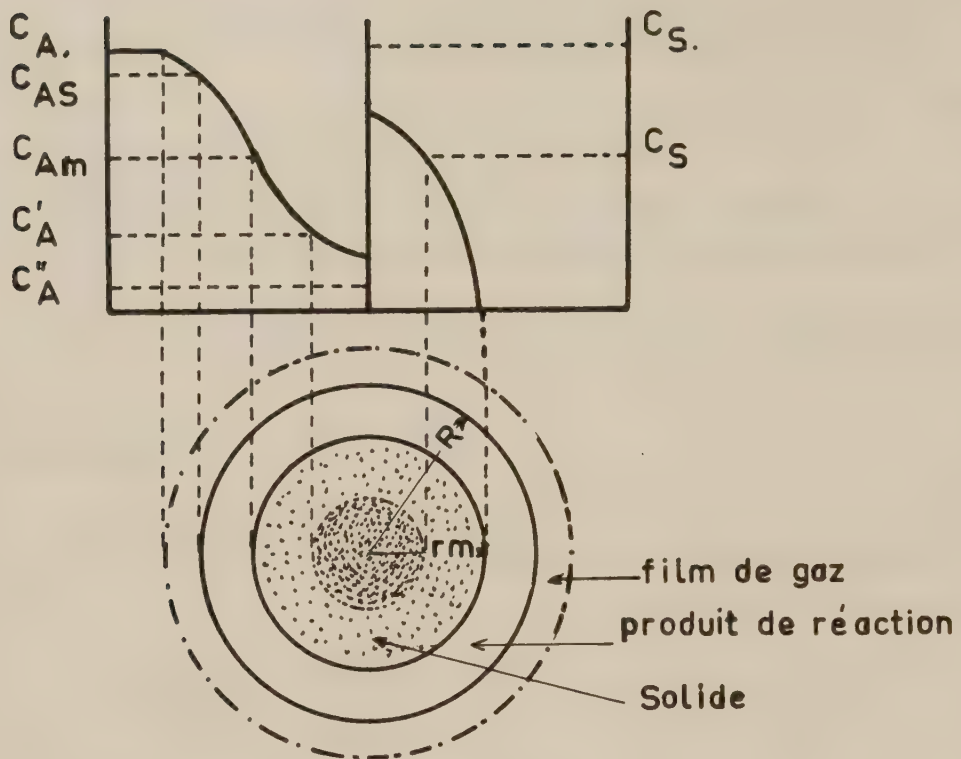


Figure 1 - Schéma du profil de concentration dans la deuxième étape.

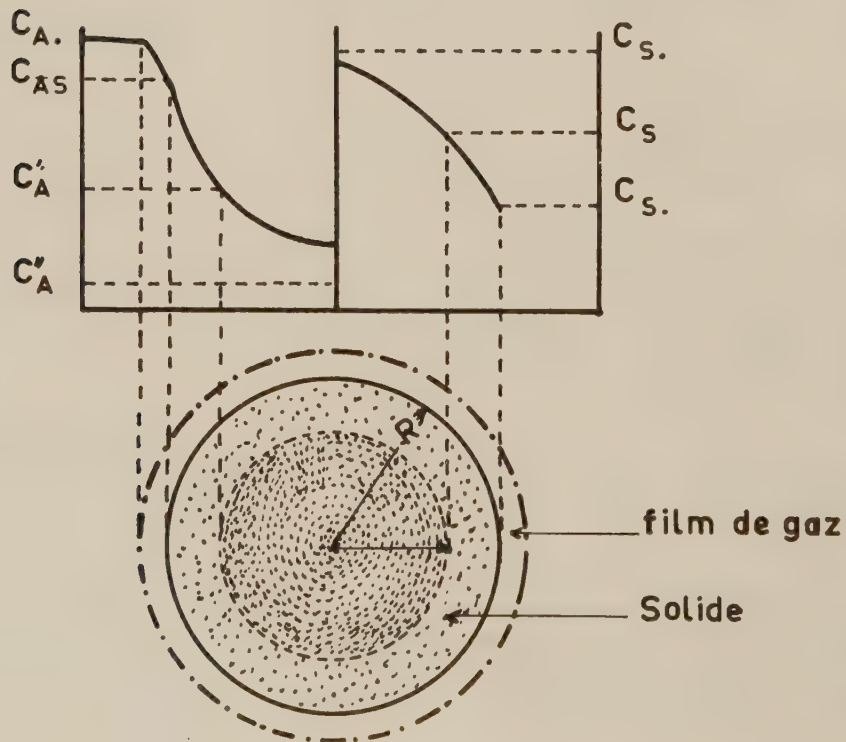


Figure 2 - Schéma du profil de concentration dans la première étape.

dans les deux cas :

$$N_{sh} = \frac{k_m A R}{De_A} \quad (De_A = \text{diffusivité effective du gaz A dans la couche diffusionnelle})$$

$$\xi_m = \frac{r_m}{R}$$

C_{Am} = concentration du gaz à la frontière entre la zone de réaction chimique et celle de diffusion

$$\Phi'_v = R \sqrt{\frac{a K_v C_{SO}}{D'_{eA}}} \quad (D'_{eA} = \text{diffusivité effective du gaz A dans la zone de réaction chimique})$$

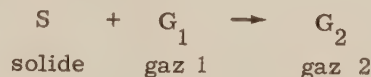
- Remarque :

Cette nouvelle approche théorique de la cinétique hétérogène a l'avantage de mieux correspondre aux processus réels qui ont lieu au cours de la réaction solide-gaz, processus dus en général aussi bien aux phénomènes de diffusion qu'à ceux d'avancement de l'interface réactionnelle.

I. 2. 2 - Réaction limitée par l'avancement de l'interface réactionnelle

C'est le cas des réactions chimiques hétérogènes ne mettant pas en jeu de processus de diffusion ou tout au moins dans lesquelles ceux-ci ont une influence négligeable sur la vitesse de réaction.

Ainsi, pour



ce sont les processus d'interface qui en régissent la cinétique. Mais le problème n'en reste pas moins complexe pour deux raisons essentielles. Tout d'abord, l'un des réactifs est solide. Son comportement cinétique dépend de ses nombreuses propriétés sans qu'il ait été possible jusqu'à présent de préciser, pour chacune d'elles, son influence exacte. La seconde difficulté provient du fait que plusieurs processus différents sont souvent conjointement responsables des réactions à l'interface. Nous citerons, par exemple, les mécanismes de création de l'interface, ceux de son avancement ou encore l'effet d'auto-catalyse, etc...

C'est pourquoi le chercheur aboutit à une cinétique complexe et à de nombreux modèles théoriques plus ou moins simplificateurs. La représentation graphique du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps présente, en général, une allure sigmoïde plus ou moins accentuée dont la première partie correspondrait aux phénomènes de création de l'interface réactionnelle (germination).

I. 2. 2. 1 - Modèle d' "attaque uniforme à surface continuellement décroissante"

De nombreux auteurs ont adopté ce modèle, tout au moins pour des études de cinétique à l'échelle macroscopique, mettant en jeu des quantités importantes de réactifs.

Ainsi MAMPEL K. L. (1940) adopte l'hypothèse des grains sphériques et d'une interface réactionnelle linéaire se déplaçant à une vitesse radiale constante [24].

En 1953, J. S. ANDERSON suppose que la quantité de solide transformée à un instant donné, est proportionnelle à la surface du grain à cet instant [7].

En 1956 et 1959, V. Y. LABATON appliquera ce modèle à des cas précis et proposera une explication pour les écarts graphiques en signalant notamment la présence de phases intermédiaires dans les derniers instants de la transformation chimique [25].

Enfin, B. DELMON en 1961 [26] et G. VANDENBUSSCHE en 1966 [27] adopteront eux aussi ce modèle et vérifieront ses conclusions par leurs résultats expérimentaux. En outre, B. DELMON l'étendra aux cas de grains de formes quelconques, mais qui se réduisent homothétiquement à eux-mêmes [28].

En effet, soit α , le degré d'avancement de la réaction, tel que

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o}$$

m_o , m , étant les quantités de solide non attaqué aux temps

$$t = 0 \text{ et } t$$

L'équation générale donnent la constante de réaction, k_{rel} . (k relative à l'avancement des interfaces réactionnelles) en fonction du temps et du degré d'avancement est :

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - k_{rel} \cdot t$$

I. 2. 2. 2 - Modèle cinétique dans le cas de produits de réaction tous gazeux

C'est le modèle développé par BUDNIKOV et GINSTLING [19] sur la base des travaux de TAMMANN [29] et JANDER [30]. Pour les réactions limitées par le seul avancement de l'interface réactionnelle, ces auteurs recommandent les équations suivantes :

$$\frac{dg}{dt} = K (1 - g)^{2/3} \quad (\text{réactions d'ordre } n = 0)$$

et $\frac{dg}{dt} = K (1 - g)^{5/3} \quad (\text{réactions d'ordre } n = 1)$

En 1966, B. F. YUDIN [18] reprend ces travaux et tente de relier la constante de réaction à certaines propriétés mesurables des solides interagissants, dans le cas le plus fréquent, à haute température, où les produits de réaction sont gazeux.

Ici l'espace d'interaction chimique est constitué essentiellement de la couche des gaz présents entre les grains solides. La vitesse de réaction est alors proportionnelle à la sur-

face totale des grains où siège la réaction chimique :

$$\frac{d m_i}{dt} = K_i \cdot S_i \quad (1)$$

dans laquelle :

- m_i = perte de poids du constituant i
- K_i = constante de vitesse en $\text{g.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$
- S_i = surface totale des grains du constituant i

Pour les cinétiques de réactions d'ordre zéro, le nombre n_i de grains i par gramme du mélange initial est constant et s'écrit :

$$n_i = \frac{W_{oi}}{\frac{4}{3} \pi r_{oi}^3 \cdot D_i}$$

(W_{oi} poids initial de i et D_i sa densité en g.cm^{-3}).

On aura alors :

$$\text{à } t = 0 \rightarrow S_{oi} = n_i \cdot 4 \pi r_{oi}^2 = \frac{3 W_{oi}}{r_{oi} D_i}$$

$$\text{à } t_i = t \rightarrow S_i = \frac{3 W_i}{r_i D_i}$$

et comme $W_i = W_{oi} - m_i$, on aura

$$S_i = \frac{3 (W_{oi} - m_i)}{r_i D_i}$$

soit pour des grains sphériques

$$r_i = r_{oi} \sqrt[3]{1 - \frac{m_i}{W_{oi}}}$$

L'équation de base (1) s'écrit alors :

$$\frac{dm_i}{dt} = K_i \cdot \frac{3 (W_{oi} - m_i)}{r_{oi} D_i \sqrt[3]{1 - \frac{m_i}{W_{oi}}}} \quad (2)$$

Elle n'est valable, naturellement, que pour les grains à porosité nulle. Mais, comme on peut écrire :

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{r_1^2}{r_2^2} \quad \text{et} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad \text{on aura :}$$

$$\frac{S_1}{S_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} \quad \text{ou encore} \quad \frac{S_1}{S_2} = \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{2/3} \quad \text{puisque} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{D_2}{D_1}$$

Ainsi la diminution de la surface de réaction due à l'apparition d'une certaine porosité dans les grains au cours de la transformation chimique, peut être explicitée par l'introduction du rapport de la densité apparente (D_{app}) à celle correspondant à une porosité nulle (D_{pn}), soit :

$$\sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{pn}}\right)^2}$$

Sachant que g est le taux de conversion et qu'on a

$$m_i = g_i \cdot W_{oi}$$

il vient

$$\frac{dm_i}{dt} = K_i \cdot \frac{3(W_{oi} - m_i)}{r_{oi} D_i \sqrt[3]{1 - \frac{m_i}{W_{oi}}}} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{pn}}\right)^2}$$

ou encore :

$$\frac{dg_i}{dt} = K_i \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{pn}}\right)^2} \cdot \frac{3(1 - g_i)^{2/3}}{R_{oi} D_i}$$

Pour la réaction d'ordre $n = 0$ on avait :

$$\frac{dg}{dt} = K \cdot (1 - g)^{2/3}$$

Ce qui permet d'écrire

$$K = K_i \cdot \frac{3}{r_{oi} D_i} \sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{pn}}\right)^2}$$

Dans cette dernière équation on voit mieux l'influence de la forme des grains, de leur densité et de leur porosité, sur la vitesse de réaction.

Comme pour les réactions gazeuses, l'influence de la température est donnée par l'équation d'Arrhénius :

$$\text{Log } K_i = - \frac{E_i}{RT} + \text{constante}$$

I. 2. 2. 3 - Modèle tridimensionnel à oscillateur indépendant

Ce sont J. LORENZEN et L. M. RAFF qui, étudiant théoriquement les phénomènes d'interaction solide-gaz, proposèrent tout récemment (1968) un modèle basé sur la simulation, par un oscillateur indépendant à trois masses, de l'interaction de la surface d'un réseau et d'un gaz. Neuf sites mobiles du réseau sont reliés à des points fixes par des fonctions harmoniques élastiques, l'ensemble représentant la face plane (100) d'un monocristal de nickel [31].

Les coefficients de transfert d'énergie (CTE) ainsi que la fonction de distribution spatiale sont calculés grâce à l'emploi de systèmes d'Hamiltoniens et de trajectoires de Monte-Carlo.

On aboutit à 60 équations différentielles de mouvement, en fonction de l'angle d'incidence, du flux gazeux, de la température ambiante et celle de surface, des masses atomiques des gaz, de la constante du réseau, de la profondeur du puits d'attraction et de la nature du phénomène global.

C'est ainsi que pour la face (111) du nickel, ces auteurs ont abouti au potentiel total d'interaction. U_{111} tel que :

$$U_{111} = \sum_{i=1}^9 V_{iA}^M + \sum_{j=1}^{65} V_j^H$$

avec V_{iA}^M = flux initial du réactif gazeux

$$V_{iA}^M = D \left\{ \exp. [- 2 \alpha (R_{iA} - R_e)] - 2 \exp. [- \alpha (R_{iA} - R_e)] \right\}$$

$$V_j^H = \frac{1}{2} K (R_j - R_e^1)^2$$

R_{iA} = distance interparticule entre le signe i et l'atome A du gaz

R_j = distance interparticule dans le potentiel harmonique V_j^H

R_e^1 = distance réticulaire du réseau à l'équilibre

D , R_e et α sont des paramètres, du potentiel d'interaction de Morse V_{iA}^M .

Les coefficients de transfert d'énergie (C. T. E.) s'écrivent :

$$\alpha_E (\theta_i, \phi_i) = \frac{E_G^i - E_G^f}{E_G^i}$$

$$\theta_f = \cos^{-1} [P_{zA} / (P_{zA}^2 + P_{yA}^2 + P_{xA}^2)^{1/2}]$$

et

$$\phi_f = \tan^{-1} [P_{yA} / P_{xA}]$$

avec

P_{zA} , P_{yA} et P_{xA} les moments finaux des atomes A

E l'énergie incidente des particules

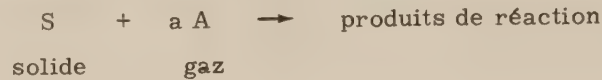
θ_i , ϕ_i angles d'incidence, sphériques et polaires

θ_f , ϕ_f angles sphériques et polaires de diffusion

I. 2. 2. 4 - Modèle à profil de concentration variable

Il s'agit d'une tentative originale de ISHIDA et WEN qui se sont proposés, en 1967, de développer un "modèle mixte" permettant de passer d'une façon continue du régime à diffusion à celui où seul l'avancement de l'interface réactionnelle limite la cinétique de réaction [23] [32]. Ils ont également introduit la notion de "facteur d'efficacité" dans les cinétiques hétérogènes.

Soit la réaction hétérogène, type (figures 1 et 2) :



Après un certain temps de réaction, apparaît en général une couche de solide gazeux entourant le réactif solide initial. Les auteurs désignent cette première étape de la réaction qui précède la formation de la couche de diffusion par l'expression "premier étage" (figure 1).

Sachant que C'_A et D'_{eA} sont la concentration du gaz A et sa diffusivité dans le solide du premier étage, comme dans la zone réactionnelle du second, et que C_A et D_{eA} sont au contraire relatifs à la zone de diffusion du "second étage", on peut écrire (cf. pages 15, 16..).

$$0 = D'_{eA} \frac{d^2 C'_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC'_A}{dr} - a k_v C_{so} (C'_A - C_A^*)$$

et
$$\frac{\delta C_s}{\delta t} = - k_v C_{so} (C'_A - C_A^*)$$

On suppose que :

1 - Le régime est en état pseudo-stationnaire pour le gaz A soit

$$\xi \frac{\delta C_A}{\delta t} = 0$$

2 - La vitesse de réaction est indépendante de la concentration du solide et qu'elle est du premier ordre par rapport au gaz A soit

$$r_A = a k_v C_{so} (C_A - C_A^*)$$

3 - D_{eA} et D'_{eA} ne varient pas au cours de la réaction.

Ces auteurs trouvent alors pour le profil de concentration du gaz A et du réactif solide S, ainsi que pour X, le taux de conversion global, les expressions suivantes :

- Le gaz réactif A :

$$\frac{C'_A - C_A^*}{C_{Ao} - C_A^*} = \frac{1}{\theta_{vc}} \frac{\text{sh}(\xi'_v \xi)}{\xi \text{sh} \xi'_v}$$

avec :

$$\xi = \frac{r}{R} \quad \text{et} \quad \xi'_v = R \sqrt{\frac{a k_v C_{so}}{D'_{eA}}}$$

$$\theta_{vc} = 1 + \frac{1}{N'_{sh}} (\Phi'_v \coth \Phi'_v - 1)$$

et

$$N'_{sh} = \frac{k_{mA} R}{D'_{eA}}$$

- Le réactif solide :

$$C_s = C_{so} - \int_0^t k_v C_{so} (C'_A - C_A^*) dt$$

soit

$$C_s = C_{so} \left(1 - \frac{\text{sh}(\Phi'_v \xi)}{\xi \text{sh} \Phi'_v} \cdot \frac{\theta_v}{\theta_{vc}} \right)$$

$$\theta_v = \text{temps de réaction, } \theta_v = k_v (C_{Ao} - C_A^*) t$$

$$\theta_{vc} = \text{temps de réaction globale du premier étage}$$

$$\theta_v^* = \text{temps de réaction pour les deux étages}$$

- Taux de conversion

Réaction en cours :

$$X = 1 - \left[\int_0^R 4 \pi r^2 C_s dr / \int_0^R 4 \pi r^2 C_{so} dr \right]$$

soit

$$X = \frac{3}{(\Phi'_v)^2} (\Phi'_v \coth \Phi'_v - 1) \cdot \frac{\theta_v}{\theta_{vc}}$$

En fin du premier étage :

$$X = \frac{3}{(\Phi'_v)^2} (\Phi'_v \coth \Phi'_v - 1)$$

Pour le régime mixte du second étage où les phénomènes de diffusion ont lieu en même temps que ceux de l'avancement de l'interface réactionnelle, les auteurs trouvent :

- Pour le gaz

$$\frac{C_{Am} - C_A^*}{C_{Ao} - C_A^*} = \frac{1}{1 + \frac{D'_{eA}}{D_{eA}} \left(1 - \xi_m + \frac{\xi_m}{N'_{sh}} \right) [\Phi'_v \xi_m \coth(\Phi'_v \xi) - 1]}$$

C_{Am}^* = concentration du gaz aux frontières de séparation des deux zones réactionnelle et diffusionnelle.

- Pour le solide

$$\frac{C_s}{C_{so}} = 1 - \frac{\xi_m \operatorname{sh}(\Phi'_v \xi)}{\xi \operatorname{sh}(\Phi'_v \xi_m)}$$

et le taux de réaction :

$$X = 1 - \xi_m^3 + \frac{3 \xi_m}{(\Phi'_v)^2} [\Phi'_v \xi_m \coth(\Phi'_v \xi_m) - 1]$$

- Remarque

Le facteur d'efficacité est défini comme étant le rapport du taux de réaction réel au taux idéal pour lequel la concentration et la température seraient identiques au milieu du grain solide et dans la phase gazeuse qui l'environne.

Ce facteur d'efficacité, Fe , a pour valeur :

- en cours de réaction

$$Fe = \frac{\int k_v C_{so} (C'_A - C_A^*) dV}{\int k_v C_{so} (C_A - C_A^*) dV}$$

- Au premier étage :

$$Fe = \frac{3}{(\Phi'_v)^2} [\Phi'_v \coth \Phi'_v - 1] \cdot \frac{1}{\theta_{vc}}$$

- Au second étage :

$$Fe = \frac{3}{(\Phi'_v \xi_m)^2} \cdot \frac{\Phi'_v \xi_m \coth(\Phi'_v \xi_m) - 1}{1 + \frac{D'_{eA}}{D_{eA}} [1 - \xi_m + \frac{\xi_m}{N_{sh}}] [\Phi'_v \xi_m \coth(\Phi'_v \xi_m) - 1]}$$

C'est en quelque sorte le rapport de la "résistance" à la réaction chimique à la somme des "résistances" de la diffusion et de l'avancement de l'interface réactionnelle.

I. 3 - Conclusions et critiques

L'examen détaillé de toutes ces théories et nombreuses approches mathématiques des phénomènes intervenant en cinétique chimique hétérogène, permet de formuler les conclusions et critiques suivantes :

1 - Les deux principaux processus qui limitent la cinétique de réaction - les phénomènes de diffusion et ceux de l'avancement de l'interface réactionnelle - sont en général bien précisés.

2 - Les différents modèles mathématiques préconisés s'appliquent souvent assez bien aux cas particuliers étudiés (produits de réaction tous gazeux ou non) ainsi qu'aux différentes

étapes (régime de diffusion, régime d'interface ou régime mixte). Toutefois une approche théorique du phénomène global par un modèle adéquat unique n'a été tentée que tout récemment [18] [23].

3 - La corrélation entre la cinétique de la réaction et les propriétés physiques des constituants initiaux est souvent insuffisamment développée quand elle n'est pas inexistante du tout.

4 - Les quantités et la qualité des réactifs engagés d'une part, les techniques et les appareillages d'investigation d'autre part, ne permettent, nous semble-t-il, qu'une approche macroscopique et statistique des phénomènes réels. On est encore loin de la finesse et de la complexité des processus microscopiques intimes qui caractérisent la cinétique de réaction.

5 - Enfin la division du phénomène global en "tranches" ou étapes artificielles (régimes de diffusion et l'interface, régime statique ou dynamique, isotropie du milieu, invariance des coefficients de transfert de matière ou d'énergie, ...), division destinée à simplifier le modèle mathématique, aboutit parfois à dénaturer complètement les processus étudiés et à négliger de nombreuses influences physico-chimiques responsable pour une bonne partie de la cinétique globale.

Dans le cas précis de l'interface réactionnelle, objet de cette étude, il importe de signaler le peu de travaux spécialement consacrés à cette question fondamentale de la cinétique hétérogène [5].

C'est ce qui nous a encouragés à entreprendre la présente étude avec des techniques expérimentales plus efficaces qui vont faire l'objet de cette seconde partie.

Nous verrons, dans une troisième partie, comment, à partir de nos observations et résultats ainsi que ceux de divers auteurs, on peut envisager une nouvelle approche théorique de la réaction chimique hétérogène en examinant les éléments fondamentaux d'un modèle mathématique qui risque d'apparaître plus compliqué certes, mais qui reflètera toute la réalité physico-chimique qui accompagne la réalisation de l'acte élémentaire chimique.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERFACE REACTIONNELLE

Les buts de l'étude expérimentale entreprise sont essentiellement de trois ordres :

- Etablir l'existence de l'interface réactionnelle
- Déterminer sa nature physico-chimique
- Montrer son rôle et son importance dans les processus d'accomplissement de l'acte élémentaire chimique.

Pour ce faire, nous avons fait appel à trois techniques expérimentales différentes : la thermogravimétrie, l'absorption volumétrique contrôlée et la diffraction électronique.

Dans le cas que nous étudions, à savoir la fluoration de poudre et de monocristaux de UO_2 , cet ordre des techniques correspond en fait à des manipulations de plus en plus délicates et dangereuses ainsi qu'à une approche de plus en plus fine des processus intimes impliqués.

CHAPITRE II

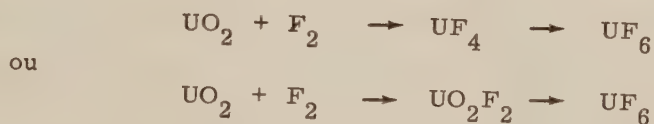
ETUDE EN THERMOBALANCE

II. 1 - Technique et mode opératoire

Grâce à une thermobalance, type UGINE-EYRAUD B. 60 (voir Annexe I), les variations de masse de l'échantillon sont enregistrées et amplifiées par un dispositif approprié. La courbe de variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps et des conditions opératoires est directement tracée sur l'enregistreur (figure 3).

II. 1. 1 - L'échantillon solide

Différents auteurs : M. J. STEINDLER et D. V. STEIDL [33], F. R. BRUCE et coll. [34], ainsi que VANDENBUSSCHE [27] ont déjà étudié la réaction de fluoration de UO_2 par l'élément fluor :



Le premier schéma prévaudrait à basse température, la nature du composé intermédiaire pouvant être soit UF_4 , soit un corps de formule U_2OF_8 ou UOF_2 . Le deuxième schéma l'emporte à haute température.

Nous avons repris cette étude avec de l'oxyde UO_2 en poudre, de granulométrie et de composition connues mais avec, comme agent de fluoration, du pentafluorure de brome BrF_5 , gaz beaucoup plus réactif que le fluor F_2 . Nous avons voulu ainsi vérifier le mécanisme et la cinétique de cette réaction et comparer nos résultats à ceux obtenus par action du fluor aux basses comme aux hautes températures.

Nos échantillons sont réalisés à partir du même lot de UO_2 (Merck) de pureté nucléaire et de granulométrie donnée (Tableau 1).

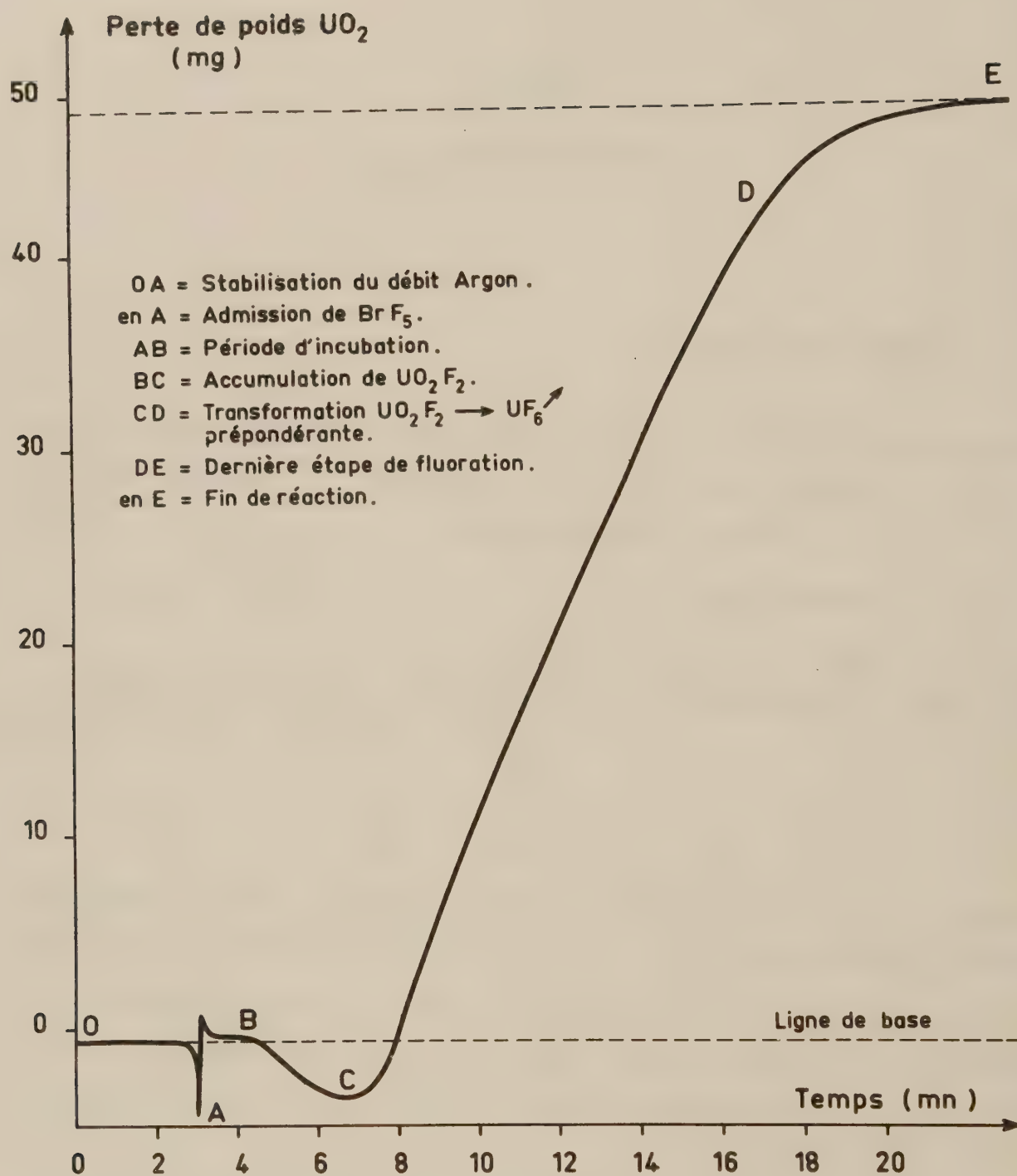


Figure 3 - $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$: Diagramme thermogravimétrique (256°C)

TABLEAU 1
Caractéristiques de UO_2 utilisé

1 - Granulométrie : 40 microns					
2 - Surface spécifique : $5,50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$					
3 - Impuretés : $\%$ / U					
Gd =	$5 \cdot 10^{-6}$	Ag =	$1 \cdot 10^{-4}$	Cr =	$1 \cdot 10^{-3}$
B = Cd =	$1 \cdot 10^{-5}$	Mn =	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Mo =	$5 \cdot 10^{-4}$
Li =	$1 \cdot 10^{-5}$	V = Ni =	$1 \cdot 10^{-3}$	Al =	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Co = Cu =	$5 \cdot 10^{-4}$	Fe =	$5 \cdot 10^{-3}$	P = Si =	$5 \cdot 10^{-3}$

II.1.2 - Le gaz fluorant : BrF_5

En fait, BrF_5 est liquide à la température ambiante. C'est un puissant agent de fluoration. Malheureusement il est très dangereux : toxique - inflammable et explosif (voir Annexe I).

TABLEAU 2
Propriétés physiques de BrF_5 [49]

1 - Point de fusion	- 62,5°C	5 - Couleur (liquide) :	jaune pâle
2 - Point d'ébullition	40,3°C	6 - Odeur :	piquante
3 - Tension de vapeur à 20°C	330,6 mmHg	7 - Température critique :	197°C
4 - Densité (liquide à 10°C)	2,516	8 - C. M. A. :	1 ppm/8 heures

Employé à l'état gazeux, après vaporisation dans un circuit adéquat, BrF_5 est dilué par de l'argon très pur (10 g/heure de BrF_5 dans 10 l/heure d'argon) avant admission dans le tube-réacteur.

II.1.3 - Essai-type

Une prise d'essai de 50 mg environ de UO_2 est placée dans une nacelle creuse en monel de façon à former une monocouche de poudre. La nacelle est ensuite accrochée à un fil de suspension de nickel qui permet au fléau d'enregistrer les variations de poids de l'échantillon en cours de réaction.

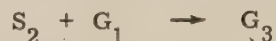
Une fois la température de réaction atteinte et les débits de gaz fluorant et de contre-courant stabilisés, l'oxyde UO_2 est mis en contact avec le gaz. Un système d'enregistrement permet l'obtention directe du diagramme thermogravimétrique correspondant à la réaction étudiée (figure 3).

II. 2 - Résultats expérimentaux

Le diagramme thermogravimétrique obtenu est caractéristique des réactions hétérogènes, type



puis



Il y a donc passage par la phase intermédiaire solide S_2 avant la fluoration complète de S_2 en G_3 . Dans notre cas S_1 est l'oxyde UO_2 qui réagit avec BrF_5 (G_1) pour donner de l'oxyfluorure UO_2F_2 (S_2) et du BrF_3 (G_2). Puis UO_2F_2 réagira avec BrF_5 pour donner cette fois UF_6 , c'est-à-dire le gaz G_3 .

- Examen du diagramme (figure 3)

Cet examen permet de préciser qu'on a en :

- O A = stabilisation des flux gazeux (BrF_5 + Argon de dilution)
- A = ouverture de la vanne d'admission du mélange fluorant dans le tube-réacteur
- A B = période d'incubation de la réaction $UO_2 + BrF_5$ à $256^\circ C$
- B C = augmentation du poids de l'échantillon due à l'accumulation de UO_2F_2 formé
- C D = réaction de fluoration de UO_2F_2 en UF_6 gaz avec perte de poids de l'échantillon
- D E = fin de réaction (processus divers, lents et complexes).

II. 2. 1 - Influence de l'épaisseur de la couche de UO_2

L'objet de nos investigations étant l'interface réactionnelle, il importe de se placer dans les conditions opératoires les plus favorables à l'avancement de la réaction par la seule progression de cette interface réactionnelle en dehors de toute perturbation due aux phénomènes de diffusion.

A cet effet, et pour une nacelle donnée et des conditions opératoires de température et de pression des gaz, bien définies, nous avons procédé à divers essais en faisant varier la prise d'essai. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

TABLEAU 3

Influence de la prise d'essai (diffusion)

Temp. = $256^\circ C$ - Débit $BrF_3 = 10 \text{ g. h}^{-1}$

Prise d'essai (mg. UO_2)	9, 7	33, 0	54, 2	56, 1	79, 6	166, 4
Taux de UO_2F_2 formé (%)	29, 0	30, 6	26, 0	25, 0	16, 0	13, 7
Période d'incubation (mn)	1, 3	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5
Constante de vitesse globale $K'g \times 10^3 . mn^{-1}$	25	16	20	16	13	5

Ainsi pour une prise d'essai comprise entre 30 et 60 mg de UO_2 , la constante de vitesse de réaction $K'g$ est indépendante de l'épaisseur de la couche de réactif solide initial, donc des phénomènes de diffusion.

Il est important de remarquer la constance de la période d'incubation (1,5 mn) ainsi que la décroissance régulière du taux de UO_2F_2 formé, phénomène qu'on peut expliquer par la difficulté et la résistance que rencontre BrF_5 pour accéder à la surface du réactif solide encore intact et ce, du fait de l'importance de plus en plus grande des couches de produit initial.

II. 2. 2 - Influence de la température de réaction (figures 4 et 5)

Divers essais exploratoires ont montré que, dans les conditions opératoires bien définies que nous avons choisies, la réaction de BrF_5 sur UO_2 ne s'amorce d'une façon mesurable qu'à partir de 170°C . Dès lors tous les paramètres restant constants (prise d'essai, pressions partielles des gaz, ...), on fait varier la température de 170°C jusqu'à 520°C , limite au-delà de laquelle les matériaux de structure (nacelle, tube-réacteur, fléau, fil de suspension de nickel...) commencent à être sérieusement attaqués par BrF_5 .

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4 et figure 4.

L'examen de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

- 1°- La réaction solide-gaz : $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$ ne se développe qu'à des températures supérieures à 170°C dans les conditions opératoires adoptées. Son mécanisme comporte le passage par la phase intermédiaire UO_2F_2 , solide.
- 2°- Plus la température de réaction est élevée, plus la période d'incubation correspondante est courte et le taux apparent de UO_2F_2 formé faible (figure 4).
- 3°- Les variations de la constante de vitesse globale $K'g$ en fonction de la température (figure 5) sont linéaires entre 170°C et 280°C d'une part, et 320°C - 520°C d'autre part. En effet, entre 280°C et 320°C il apparaît une anomalie assez particulière, consistant en une chute brusque de la réactivité globale du système (voir paragraphe 3. 2).

II. 2. 3 - Influence de la pression partielle de BrF_5 (figure 6)

En fait, c'est le débit de BrF_5 qui a été choisi comme paramètre variable, le débit d'argon de dilution restant constant. En effet, grâce à une vanne d'alimentation type "SOCOMECO" en monel couplée avec un microdébitmètre thermique "DAM U. 55", la quantité de BrF_5 passant par heure peut être ajustée et mesurée avec précision.

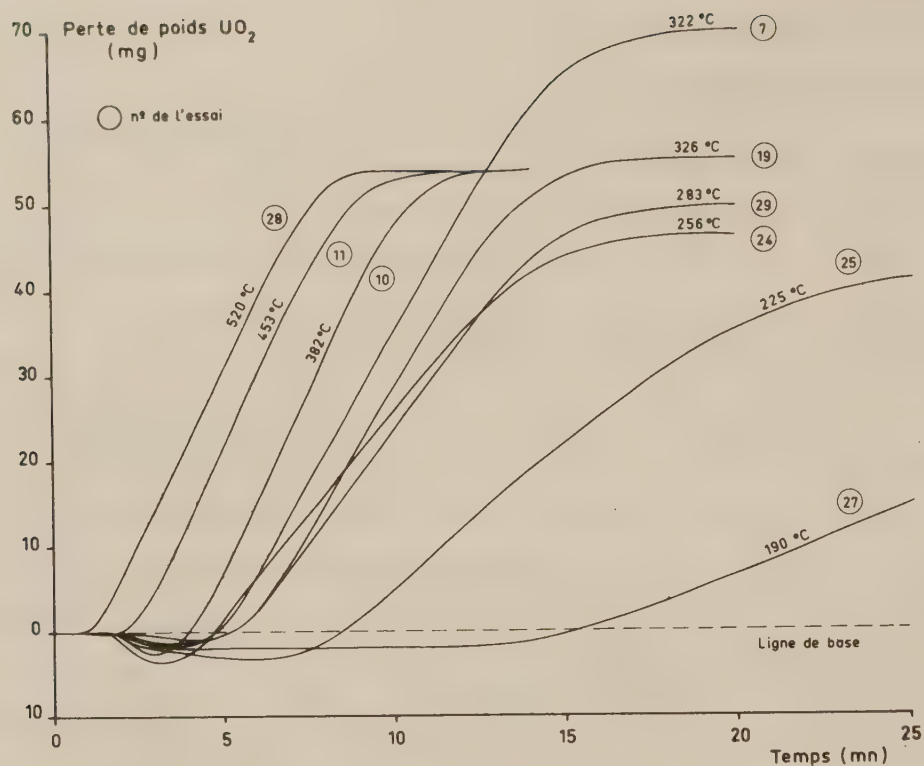


Figure 4 - Etude de la réaction $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$. Courbes de perte de poids pour diverses températures de réaction.

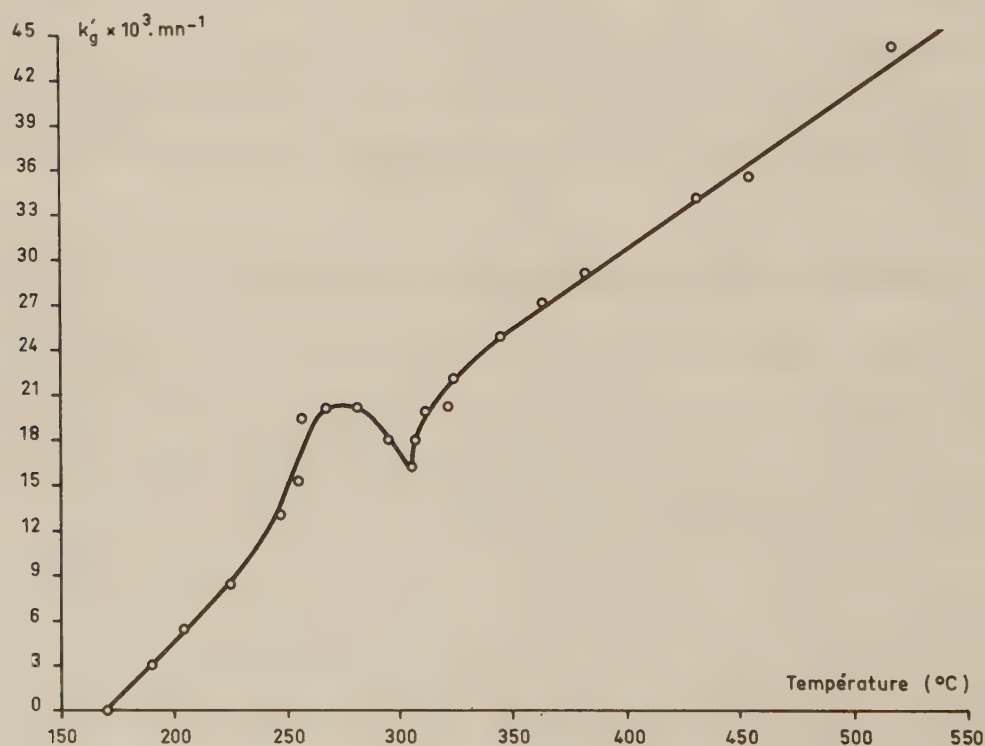


Figure 5 - Etude de la réaction $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$. Variation de la constante de vitesse K'_g avec la température.

TABLEAU 4

Influence de la température de réaction : $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$

Conditions opératoires : PE = 50 mg. UO_2

BrF_5 gaz = 10 g.h⁻¹, Argon dilution = 10 l.h⁻¹,

Argon de contre-courant = 20 l.h⁻¹

Essai n°	Prise d'essai (mg)	Température (°C)	$\frac{10^3}{T^\circ\text{K}}$	°/° UO_2F_2 formé (°/° m _o)	Constante de vitesse K'g. 10 ³ .mn ⁻¹
26	51,8	170	2,26	0	0
27	51,4	190	2,16	30,6	3
34	51,3	207	2,08	22	5
25	50,6	225	2,00	45	8
24	48,5	256	1,89	44	20
13	54,2	268	1,85	26	20
29	51,6	283	1,80	22	19
36	51,4	295	1,75	36	18
35	50,9	305	1,73	16,8	16
19	55,0	326	1,67	15,5	22
30	50,0	347	1,61	17,1	25
32	51,2	365	1,54	39,0	27
10	52,6	382	1,53	32,5	29
33	50,5	432	1,42	5,6	34
11	50,4	453	1,37	8,5	35
28	50,7	520	1,26	1,5	44

TABLEAU 5
Influence du débit de BrF_5

Essai N°	Température °C	Prise d'essai mg	Débit de BrF_5		Constante de vitesse $\text{K}'g \cdot 10^3 \cdot \text{mn}^{-1}$
			mV	$\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	
48	256	50,8	3,0	4,0	8
45	256	50,8	4,5	6,0	10
44	256	51,5	8,0	10,0	15
46	256	52,0	12,0	15,0	19
47	256	50,4	18,0	23,0	27

L'examen de la courbe $\text{K}'g = f(C)$, C étant le débit de BrF_5 en $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ (figure 6), montre une variation linéaire. La pente de la droite représentative de cette fonction est sensiblement égale à 1.

Il est à noter toutefois qu'au-delà de la limite de $25 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, la réaction est très rapide et sa cinétique plus difficile à suivre.

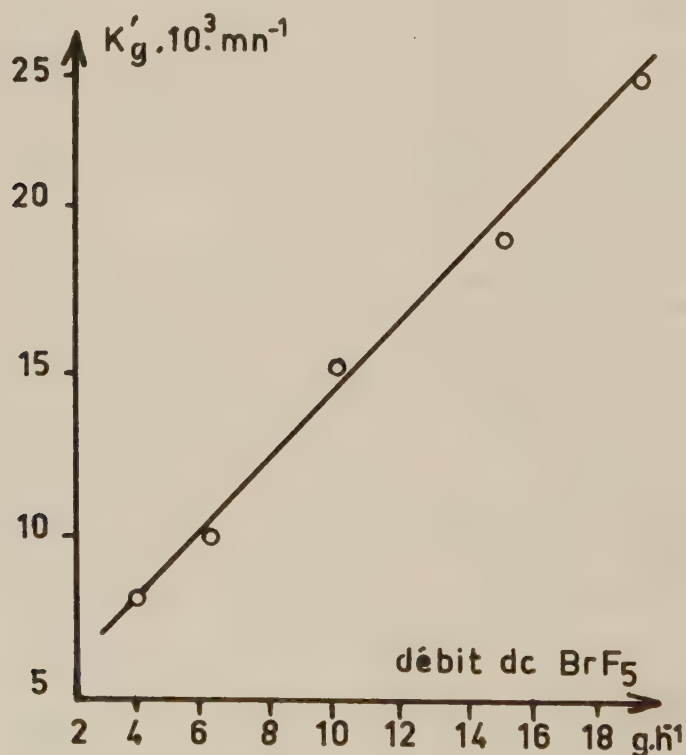


Figure 6 - $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$: Influence du débit de BrF_5 sur la constante de vitesse $\text{K}'g$.

II. 3 - Interprétation - Conclusions

II. 3. 1 - Mécanisme réactionnel

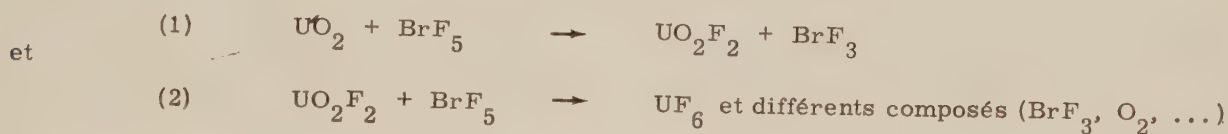
En plus des indications fournies par le diagramme thermogravimétrique et les courbes montrant l'influence de la température et de la pression partielle de BrF_5 , nous avons effectué à plusieurs reprises des tests d'interruption de la réaction aux différents stades du processus global. Pratiquement cela revient à un arrêt brusque de l'arrivée du gaz de fluoration et du chauffage, mais au maintien d'un courant d'argon dans le tube-réacteur pour éliminer rapidement les dernières traces de BrF_5 "gelant" ainsi la réaction au stade désiré.

L'absence de toute variation du poids de la nacelle permet de le confirmer à tout instant.

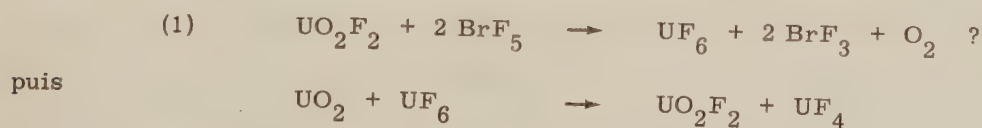
C'est ainsi que l'examen et l'analyse des résidus obtenus lors de ces tests nous permet de faire les observations suivantes (figure 3) :

- Entre A et B, c'est-à-dire pendant la période d'incubation du phénomène : pas de transformation décelable par analyse chimique courante. L'oxyde UO_2 initial semble non altéré mais sa couleur de départ a évolué du noir foncé au noir bleuâtre.
- Entre B et C : Formation prépondérante de UO_2F_2 qu'on retrouve, couvrant totalement le résidu de l'oxyde UO_2 n'ayant pas encore réagi. Absence d'autres produits intermédiaires décelables à l'analyse chimique ou aux Rayons X. Toutefois la couleur de l'oxyde non attaqué est maintenant franchement bleuâtre, ce qui pourrait correspondre à l'existence en proportion pondérale infime de phases intermédiaires participant au mécanisme de réaction.

Sur le plan cinétique, il y a accumulation constante de UO_2F_2 , c'est-à-dire que des deux réactions compétitives suivantes, c'est la première qui prédomine :



- Au point C, les deux processus s'équilibrent. En première approximation on peut penser qu'il se forme autant de UO_2F_2 qu'il en disparaît par fluoration en UF_6 gazeux.
- Entre C et D, la formation de UF_6 s'accroît. Une telle accélération du processus global peut fort bien être due à deux mécanismes variant dans le même sens :



On pourrait penser également à d'autres réactions parasites telles que $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{BrF}_3$ ou même $\text{UO}_2 + \text{BrF}_3$, etc...

- Au point E, c'est la fin de la réaction. Un test d'interruption pendant les derniers instants de la réaction a montrée la présence de la seule phase UO_2F_2 , l'oxyde initial UO_2 ayant totalement réagi.

Pour nos conditions opératoires : P.E. = 50 mg de UO_2 , 10 g.h⁻¹ de BrF_5 dilué dans 10 l.h⁻¹ d'argon, à la température de 256°C, la durée totale de la transformation chimique est de 20 minutes.

Nous voyons ainsi que, pour cette réaction, le mécanisme est le même que dans le cas du fluor F_2 [6] [27].

Après une première phase d'initiation de la réaction au cours de laquelle les phénomènes d'activation et de germination conduisent à la création de l'interface réactionnelle, la fluoration de l'oxyde UO_2 débute effectivement pour mener à l'hexafluorure UF_6 par l'intermédiaire de l'oxyfluorure stable et bien défini, UO_2F_2 .

II. 3. 2 - Modèle cinétique - Anomalie

L'analyse des résultats de mesure du taux de conversion en fonction du temps, de la température et de la concentration en BrF_5 du mélange fluorant, montre dans ce cas précis et pour une approche macroscopique des phénomènes, que la réaction peut être représentée par le modèle cinétique d' "attaque uniforme de grains sphériques à surface continuellement décroissante" [7] [28].

Soit $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$, le degré d'avancement de la réaction. La constante de vitesse globale $K'g$ est donnée par :

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - K'g \cdot t$$

m_0 , m = les masses de l'échantillon solide au temps $t = 0$ et à tout instant t de la réaction.

L'application de ce modèle aux résultats obtenus montre bien qu'entre 170°C et 280°C d'une part, puis entre 320°C et 520°C d'autre part, la constante de vitesse varie linéairement avec la température (figure 5).

La figure 7 montre deux parties de la droite d'Arrhénius, de part et d'autre de la localisation de l'anomalie cinétique observée.

Les énergie d'activation correspondantes, calculées à partir des données expérimentales de la fonction $K'g = f\left(-\frac{1}{T}\right)$, sont :

$$E_1 = 8,3 \text{ Kcal/mole} \quad \text{entre 170 et 280°C}$$

et

$$E_2 = 3,5 \text{ Kcal/mole} \quad \text{entre 320 et 520°C}$$

soit en moyenne : $E_a = 5,9 \text{ Kcal/mole}$.

Ces valeurs sont en accord avec les résultats publiés récemment [37] et relatifs à la même étude ($\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$ en thermobalance) effectuée dans les Laboratoires d'Argonne (USA). Pour un oxyde UO_2 de granulométrie : 81 microns et de surface spécifique : 0,46 m²/g contre, respectivement, 40 microns et 5,50 m²/g pour celui qui a servi à nos essais, l'énergie d'activation calculée est de 7,5 kcal/mole.

- L'anomalie cinétique observée

Comme nous l'avons signalé, on constate entre 280 et 320°C une importante chute de

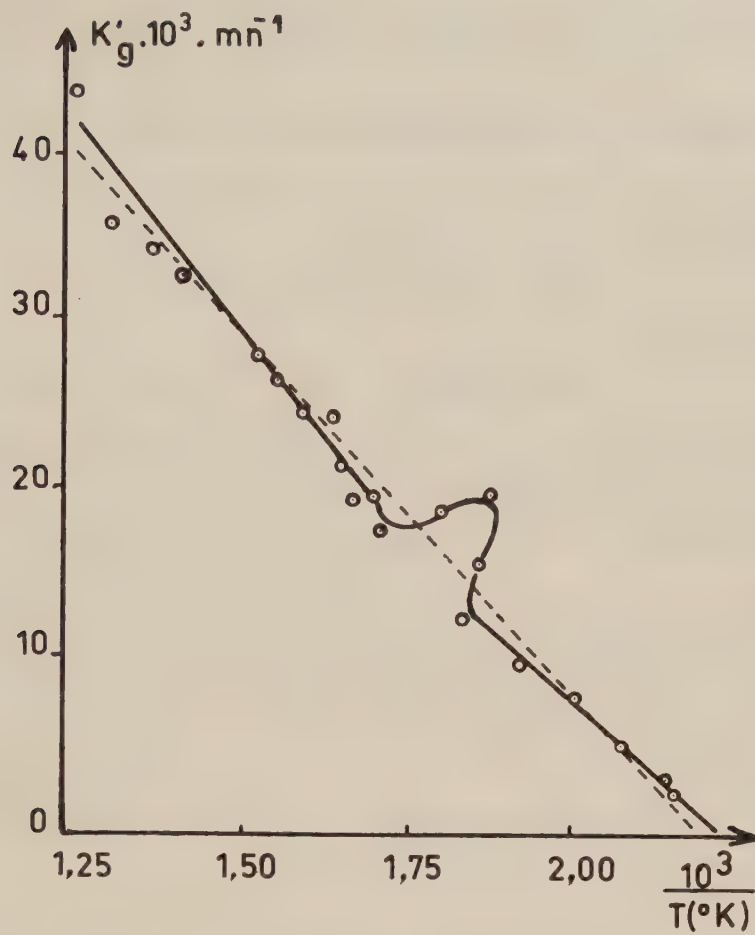


Figure 7 - $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$: Droite d'Arrhénus.

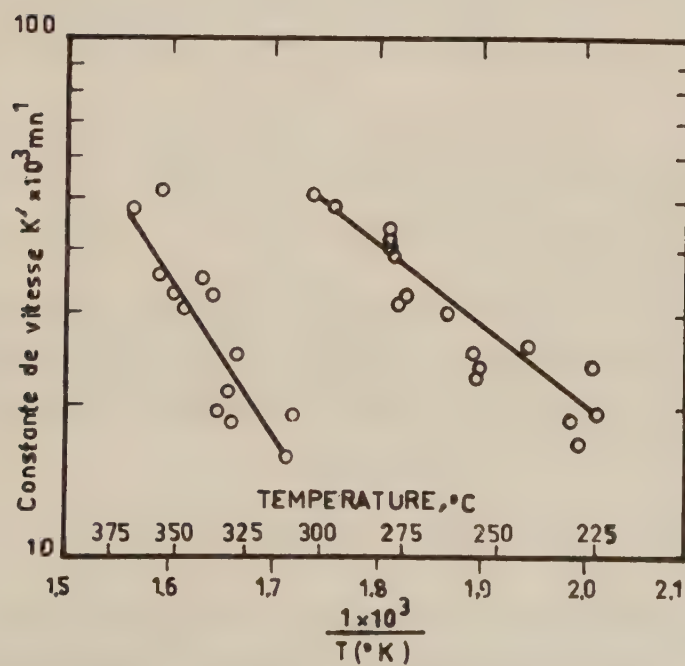


Figure 8 - $\text{UO}_2 + \text{BrF}_5$: Droite d'Arrhénus (Travaux d'Argonne)

la constante de vitesse $K'g$. De nombreux essais, effectués dans cette zone de température et dans différentes conditions opératoires, établissent avec certitude l'existence de cette anomalie (figure 5).

Un tel phénomène a déjà été signalé par divers auteurs étudiant d'autres systèmes, notamment :

- Au Japon [35]



- Aux U. S. A. [36]



Ces auteurs ont avancé diverses hypothèses pour expliquer une telle anomalie, entre autres, l'apparition de produits intermédiaires de stabilité variable.

Dans le cas de $UO_2 + BrF_5$ nous pensons à trois genres de causes :

- 1°- Une éventuelle dissociation du BrF_5 à cette température, la fluoration reprenant avec divers agents fluorants : BrF_5 , BrF_3 , BrF , F_2 ... ?
- 2°- Une certaine transformation physique du solide en poudre fine, par exemple une sorte de pré-frittage qu'accompagne nécessairement une chute de la valeur de la surface spécifique, donc de la réactivité globale.
- 3°- Enfin, l'apparition de réactions parasites avec divers oxyfluorures intermédiaires, instables au-delà de la limite supérieure de cette zone de température.

- Remarques :

Au moment où nous avons obtenu ces résultats et terminé les différents essais envisagés, les chercheurs d'Argonne (U. S. A.) ont publié leur travaux consacrés à la même étude [37]. La comparaison de nos résultats aux leurs permet de retenir les remarques suivantes :

1 - Dans les deux cas il y a accord sur le mécanisme réactionnel et le modèle cinétique. Le stade intermédiaire de UO_2F_2 avant de passer au gaz UF_6 est bien établi dans les deux schémas réactionnels.

2 - Toutefois les chercheurs d'Argonne ne signalent pas la présence de l'anomalie cinétique observée entre 280 et 320°C. Il est vrai que leur étude s'arrête - curieusement - dans cette même zone, du moins pour l'oxyde UO_2 le plus proche du nôtre, alors que dans notre cas, les essais ont été poussés jusqu'à 520°C.

3 - Pour ce qui est des droites d'Arrhénius, le graphique d'Argonne (figure 8) nous semble vraiment peu précis compte tenu de la grande dispersion des résultats et de la non reproductibilité des essais. Ceci peut expliquer en partie les écarts notés entre nos valeurs expérimentales de l'énergie d'activation et les leurs.

II. 3. 3 - Conclusions

L'objectif principal de cette étude étant la recherche de techniques expérimentales nous permettant de mettre en évidence l'interface réactionnelle et de déterminer ses caractéris-

tiques propres (nature - forme - propagation - relation avec l'acte élémentaire), il semble que l'analyse thermogravimétrique, si perfectionnée soit-elle, ne permet de répondre qu'assez grossièrement aux questions posées.

Dans le cas présent nous ne retiendrons que le fait qu'il existe bien une période d'incubation d'une durée de quelques secondes à deux minutes. La seule transformation constatée pendant cette période d'initiation est un changement de teinte du produit initial et l'absence de formation de UO_2F_2 , du moins en quantité pondérale décelable par analyse aux Rayons X (quelques pour cent).

Cette technique présente aussi l'inconvénient d'une nécessaire remise à l'air avant examen des échantillons. Or rien ne prouve que pendant ces transferts des réactions secondaires n'entrent pas en jeu : hydrolyse - thermodécomposition - restructuration

Toutefois cette méthode d'étude reste efficace pour la détermination du schéma réactionnel et de la cinétique globale dans le cas de phénomènes macroscopiques (sensibilité $< 0,1$ mg de variation de poids de l'échantillon).

Ce sont ces inconvénients qui nous ont conduits à rechercher une autre technique plus efficace et mieux appropriée aux phénomènes fins et complexes que nous cherchons à mettre en évidence.

CHAPITRE III

ETUDE EN PLATINE CHAUFFANTE ET PAR ABSORPTION VOLUMETRIQUE

A - EN PLATINE CHAUFFANTE - MICROCINEMA

III. 1 - Technique et mode opératoire

Cette technique expérimentale (voir Annexe II), relativement récente, permet d'apporter plusieurs améliorations aux inconvénients et obstacles rencontrés jusqu'ici :

- 1°- La réaction gaz-solide est visualisée et permet donc de "VOIR" la genèse des produits de réaction et même de filmer, soit au ralenti, soit en accéléré, le processus qui peut, suivant les conditions opératoires, se dérouler en quelques secondes ou quelques mois .
- 2°- La conception de l'appareillage utilisé et la finesse des instruments de mesure employés (microdébitmètres, capteurs, objectifs optiques, ...) permet de s'arrêter au stade voulu de la transformation chimique.

C'est cette possibilité que nous avons mise à profit pour étudier la phase de formation et de création de l'interface réactionnelle en fonction de l'activation, de la nucléation et de la germination qui caractérisent la période d'incubation.

III. 1. 1 - L'échantillon solide

Selon les buts visés nous avons employé des échantillons de UO_2 de trois conditionnements différents.

Dans une première série d'essais, c'est l'oxyde UO_2 en poudre (Réf. Merck) décrit au Chapitre II qui a servi d'échantillon de fluoration.

Puis ce fut le tour de la même poudre de UO_2 mais cette fois compactée pour étudier la forme d'attaque des grains et éviter l'effet dispersif du vide poussé.

Enfin on a utilisé des monocristaux de UO_2 pour pouvoir les examiner par diffraction électronique et au microscope électronique, avant et après fluoration contrôlée.

Les caractéristiques de ces monocristaux sont données dans le Chapitre IV.

III. 1. 2 - L'essai-type

Une fois l'échantillon placé directement à la surface de la platine chauffante (photo 19), l'ensemble est soumis à un dégazage sous vide pendant plus de 48 heures.

Ensuite le système de chauffage est mis en marche jusqu'à obtention de la température de réaction désirée. Entre temps il y a eu réglage du microscope d'observation directe et mise en place du système de microcinéma. L'observation continue au microscope permet de déceler les transformations qui se produisent à la surface de l'échantillon aussi bien lors de la montée en température qu'au cours de la réaction proprement dite. C'est alors que le fluor bi-distillé est introduit dans l'enceinte réactionnelle à la pression voulue.

On peut aussi procéder autrement : le fluor est introduit dès le début de la manipulation et l'on observe ce qui se passe à différentes températures. Tous nos essais ont lieu en régime statique.

Enfin de réaction, le chauffage est arrêté et l'échantillon observé pendant le retour à la température ambiante, toujours sous atmosphère de fluor.

Puis ce dernier est pompé ainsi que les éventuels gaz de réaction. L'échantillon est alors récupéré sous vide grâce à un dispositif à "sas de transfert" et soumis aux examens physiques ou chimiques.

III. 2 - Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus et les transformations constatées sont essentiellement d'ordre qualitatif et varient avec les conditions opératoires. En effet on s'intéresse tout particulièrement aux évolutions structurales sous fluor, à la formation de phases intermédiaires, à la germination à partir de sites privilégiés, à la morphologie des produits de réaction et au seuil de départ de celle-ci.

Naturellement ces résultats varient selon la nature de l'échantillon et de son conditionnement.

III. 2. 1 - Pastille de UO_2 fritté

Après polissage et finition à l'"alumine 24 heures", la pastille est dégazée pendant 48 heures dont 24 heures à 400°C sous 5.10^{-5} Torr (régime dynamique continu). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

TABLEAU 6
Fluoration contrôlée d'une pastille de UO_2 fritté

Durée (mn)	Température (°C)	Pression F_2 (torr)	Observations
4 x 15	200	20 à 100	Aucune évolution visible
15	250	100	Légère évolution de la brillance de la surface
15	300	100	Les cavités commencent à se couvrir d'un voile sombre
15	350	100	Les zones sombres sont plus importantes, même à la surface
15	400	100 puis 200	Evolution des zones en voile blanc jaunâtre : UO_2F_2 ? Ce voile persistera à 500°C

La désorption, à 500°C sous $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, pendant 30 minutes, n'a pas conduit au départ du voile blanc-jaunâtre.

Examiné en lumière normale, après remise à l'air, l'échantillon montre l'existence d'agrégats vert clair. Mêmes résultats en lumière polarisée, les agrégats étant constitués de cristaux anisotropes. Le fond noir à polarisation révèle une matrice gravée. Certaines cavités de frittage sont tapissées d'un film micro-cristallin et, au-dessus, par des agrégats blancs (UO_2F_2 ?). Le contraste interférentiel à polarisation montre plus nettement encore l'aspect micro-cristallin de la surface.

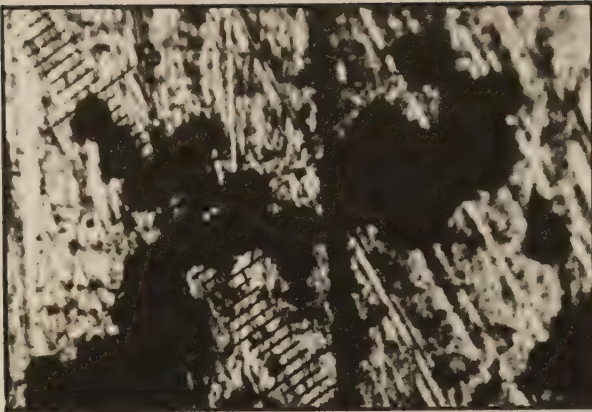
- Remarques :

1 - Un essai de dissolution par H_2O des agrégats blancs, sous l'objectif du microscope, laisse apparaître le fond microcristallin de la cavité dans laquelle ils étaient concentrés.

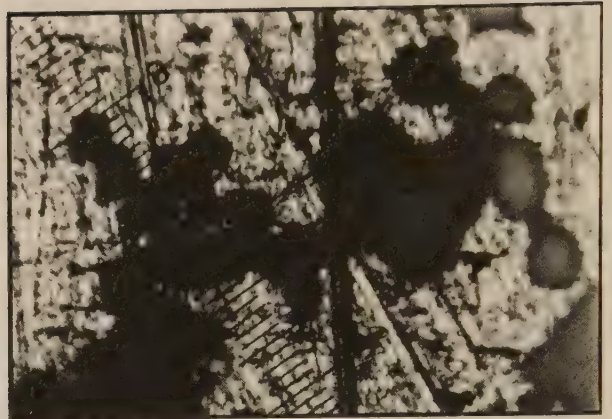
2 - Après un léger polissage de la surface (à l'alumine 24 heures), on retrouve les mêmes cavités. Il en est de même après polissage au papier émeri (grains 600).

III. 2. 2 - UO_2 en poudre (Planche I)

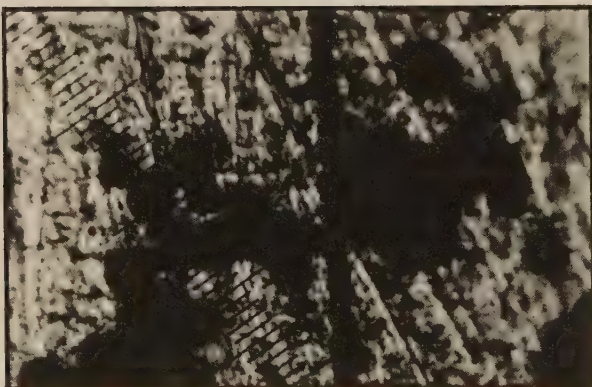
Il s'agit d'échantillon de UO_2 (Réf. Merck). Après un pompage sous vide prolongé et un dégazage sous vide à 500°C pendant 7 heures, quelques grains de cette poudre (40 microns) sont soumis à une fluoration contrôlée. Les résultats obtenus sont résumés au tableau suivant.



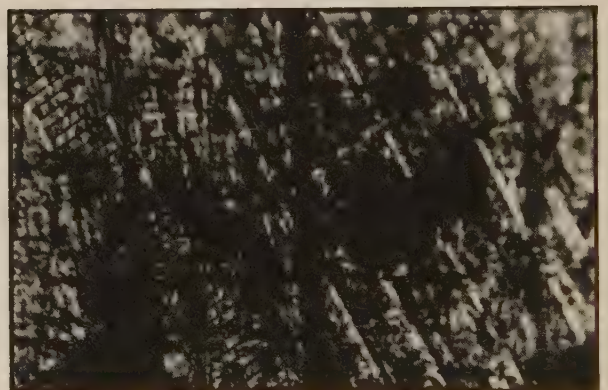
1 - Grains d' UO_2 avant attaque au fluor.



2. - Les germes d' UO_2F_2 recouvrent le réactif UO_2 initial



3. - Avancement de la réaction .



4. - Transformation en UF_6 gazeux, stade juste avant la fin de la réaction.

Planche I - Fluoration de UO_2 en poudre

TABLEAU 7
Fluoration de grains de UO_2

Température (°C)	Pression Fluor (Torr)	Durée (mn)	Observations (Planche I)
250	10^{-3}	15	Aucune évolution sensible
250	20 à 100	5 x 15	Légère coloration grise en fin d'exposition (activation)
300	100	15	La germination commence - coloration grise de la surface
350	100	15	Début de l'attaque non uniforme des grains. Elle se poursuit avec le temps
250	150	15	Tentative de fluoration progressive : $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_4 \rightarrow \text{UF}_6$ (gaz)
250	200 puis 250	15	pas d'évolution particulière
250	300	15	Volatilisation directe $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6$ sans passage par UF_4 vert
275	300	15	Fluoration presque totale des grains-témoins (voir Planche I)

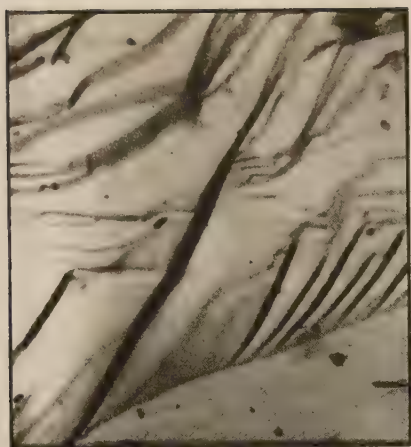
III. 2. 3 - UO_2 en monocristaux (Planche II)

Le monocristal de UO_2 , présentant des faces bien planes, est soumis à l'action du fluor dans les mêmes conditions que la pastille de UO_2 fritté.

Nous donnons, dans le tableau 8, les résultats des observations effectuées.

TABLEAU 8
Fluoration de monocristal de UO_2 en platine chauffante

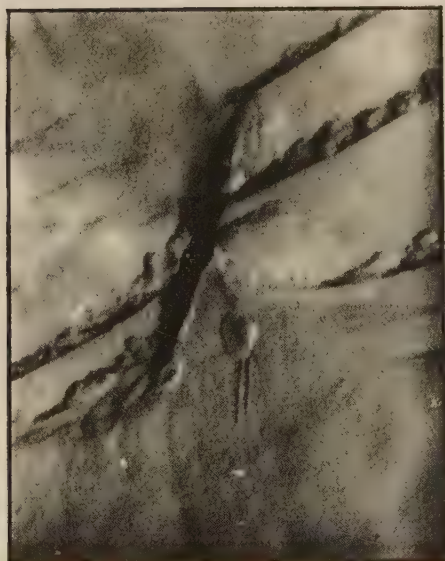
Température (°C)	Pression Fluor (Torr)	Durée (mn)	Observations
200	1	30	Pas d'évolution de la surface du monocristal
300	5	30	Début de réaction (germination) sur les grains noirs isolés de la surface
350	5	15	La réaction se poursuit, surtout autour des "accidents" de surface
400	5	15	Les grains isolés de la surface s'entourent d'auréoles de germes.
450	5	15	La réaction s'accélère sur les gros grains déjà entourés d'auréoles de germes.



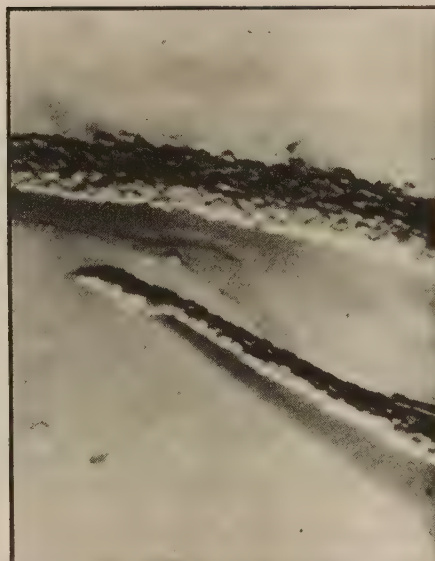
1.- Monocristal d' UO_2 avant germination
(x 10 000)



2.- Début de germination.
(x 27 400)



3.- Avancement de la germination.
Formation d'une nouvelle phase.
(x 13 750)



4.- Apparition nette de la nouvelle phase :
 UO_2F_2 .
(x 5 550)

- Germination sur UO_2

- Examen de la Planche II (après dégazage à 2.10^{-5} Torr, germination pendant 15 minutes à 350°C sous une pression de fluor de 120 Torr).

- Photo n° 1 (x 10 000) : Clivage du monocristal observé ici avant la germination. La présence de facettes planes, de "vallées" et de zones accidentées, sert à bien montrer la différence de nature et de vitesse de germination selon l'état de surface du monocristal.

- Photo n° 2 (x 27 400) : Germination en cours : les vallées sont pleines de germes de UO_2F_2 alors que les parties planes, et donc sans accidents ni défauts physiques apparents, sont encore insuffisamment couvertes par les germes (photo 2, en bas et à gauche).

- Photo n° 3 (x 13 750) : Germination déjà bien avancée. Dans les "sillons" ainsi que les endroits à forte concentration en défauts physiques, de gros agrégats de germes commencent à se former.

- Photo n° 4 (x 5 550) : On peut très bien voir ici l'évolution du processus qui aboutit à la réaction chimique véritable. Dans les fameux "sillons" les agrégats de germes ont augmenté en nombre et en dimensions donnant ainsi naissance à une nouvelle phase solide : UO_2F_2 attendu.

III. 3 - Interprétation - Conclusions

Cette seconde technique de la fluoration en platine chauffante complète l'étude en thermobalance, tout au moins en ce qui concerne l'approche qualitative du processus de création et d'évolution de l'interface réactionnelle. Les phénomènes de germination sont bien mis en valeur, ainsi que le mécanisme de "ségrégation" en fonction de l'état de surface du monocristal (défauts physiques, impuretés, orientations des axes cristallographiques ...).

Toutefois il importe de noter qu'on n'a pas encore réussi ni à déterminer les structures des phases intermédiaires qui précèdent ou constituent la germination, donc la création de l'interface réactionnel, ni à identifier les entités chimiques observées en microcinéma et au microscope électronique.

Dans les deux cas la raison principale en est leur très faible pourcentage en poids ($\ll 0,1 \%$) dans la matrice initiale et donc l'impossibilité d'une analyse directe par Rayons X ou par les divers procédés habituels de la chimie analytique.

Pour les échantillons sous forme de monocristaux de UO_2 , nous avons eu recours à la diffraction des électrons rapides pour tenter d'identifier les structures formées. Malheureusement l'accumulation de germes à la surface du monocristal aboutit en fait à une structure polycristalline qu'il n'est pas possible d'identifier convenablement. Tout ce qu'on peut affirmer, après examen du cliché de diffraction, est qu'il s'agit d'une sorte de " UO_2 dilaté".

C'est ainsi que nous avons décidé de continuer nos investigations dans deux directions précises :

- par étude de l'absorption volumétrique en vue de préciser les domaines d'existence de ces phases d'interface, une sorte de "diagramme d'Agron" des structures intermédiaires entre UO_2 et UO_2F_2 , en fonction de la pression de fluor et de la température de réaction,

- par étude de la fluoration "in situ" dans un diffracteur à électrons, de monocristaux de UO_2 , technique qui allait s'avérer très efficace grâce aux transformations technologiques apportées récemment aux dispositifs de diffraction électronique classiques.

B - ETUDE PAR ABSORPTION VOLUMETRIQUE

Il est bien établi actuellement comment, à partir de UO_2 , on peut passer, dans des conditions opératoires données, à l'oxyfluorure solide UO_2F_2 puis à l'hexafluorure gazeux UF_6 . En outre, les différentes étapes cinétiques commencent à se préciser : phénomènes de surface (physi et chimisorption) - complexes et phases intermédiaires - germination - UO_2F_2 final.

C'est pour une meilleure approche des premiers stades de la réaction hétérogène que nous avons pensé utiliser la technique d'absorption volumétrique. Nous avons en effet l'impression qu'à chaque atome ou groupe d'atomes de fluor qui vient attaquer la surface de l'échantillon de UO_2 , il se forme diverses phases intermédiaires correspondant de plus en plus à des entités chimiques bien définies et de durées de vie de moins en moins brèves.

III. 4 - Technique et réactifs

III. 4. 1 - Technique - Essai-type

Les essais sont effectués dans des "tubes de corrosion" en monel équipés d'instruments de mesure très sensibles (manomètres, thermocouples, ...). Un groupe à vide permet d'opérer de bons dégazages préalables, à chaud puis à froid, jusqu'à la fin de toute libération de gaz de l'échantillon solide et donc stabilisation du vide à sa valeur minimum.

L'échantillon est alors soumis à l'action contrôlée du fluor. Les mesures sont effectuées en régime statique et correspondent à chaque fois à un état de saturation pour la pression, la température et la durée de réaction choisies (Tableau 8 bis).

III. 4. 2 - Réactifs en présence

Le réactif solide est de l'oxyde UO_2 (Réf. Merck) de pureté nucléaire et de très grande réactivité (40 microns, 5, 50 m^2/g de produit). Il est compacté et la pastille ainsi obtenue, de poids voisin de 500 mg, est suspendue dans le "tube de corrosion", dans une nacelle sous forme de panier à mailles larges en fil de nickel.

Le réactif de fluoration est, là aussi, du fluor bidistillé [43], utilisé à la pression constante de 5 mm. La consommation en fluor est mesurée par les variations de pression, Δp .

En fin de réaction les échantillons, transportés sous vide, sont examinés aux Rayons X pour définir les structures des phases formées.

III. 5 - Résultats expérimentaux - Conclusions

III. 5.1 - Résultats expérimentaux - Interprétation (figure 9)

Les résultats de l'absorption volumétrique sont donnés dans le tableau ci-après, les conditions opératoires étant celles qui correspondraient à la formation des phases relatives aux premiers stades de l'interface réactionnelle.

TABLEAU 8 bis
Interaction, F_2 - UO_2 en absorption volumétrique
(Prise d'essai = 567 mg - Durée de réaction = 53 heures)

Température (°C)	Pression initiale de F_2 (Torr)	Variation de pression de F_2 Δp (Torr)	Structures correspondantes
150	5	11	$(UO_2)_6F$, selon le diagramme d'absorption "UO ₂ dilaté", aux Rayons X
150-170	5	15	$(UO_2)_6F$: diagramme d'absorption
170-200	5	28	$(UO_2)_4F$: diagramme d'absorption
200-250	5	50	$(UO_2)_2F$: diagramme d'absorption
250	5	68	UO_2F : diagramme d'absorption

Ces résultats sont représentés sur la courbe (figure 9) qui montre l'allure générale du phénomène ainsi que les différents stades de la réaction chimique qui précèdent le produit de réaction final UO_2F_2 , correspondant à l'état de "saturation" sur la figure.

III. 5.2 - Conclusions

Il ressort de ces études en "tube de corrosion" que la réaction du fluor F_2 avec l'oxyde d'uranium UO_2 commence par la formation de composés de chimisorption, irréversibles mais qui, avec le temps et la température, évoluent en s'enrichissant en fluor pour donner naissance à différentes phases intermédiaires constituant l'interface réactionnelle.

C'est ainsi que nous retiendrons l'existence des phases : $(UO_2)_6F$, $(UO_2)_4F$, $(UO_2)_2F$ et UO_2F entre UO_2 et UO_2F_2 .

Malheureusement il n'est pas possible d'établir leurs diagrammes de Rayons X car elles sont en très faible quantité, "noyées" dans la matrice de UO_2 initial. En effet, seul le dernier stade, qui correspond à la concentration maximum en produit intermédiaire, a montré par

analyse aux Rayons X la présence d'une structure de UO_2F_2 avec une raie supplémentaire à 3,30 Å.

Aussi fallait-il trouver une autre technique expérimentale plus fine et mieux adaptée encore à la nature de l'interface réactionnelle, nous permettant, par exemple, de mettre en évidence la formation de ces phases d'interface et de les identifier d'une façon certaine et ce, au fur et à mesure qu'elles sont créées et que la réaction progresse.

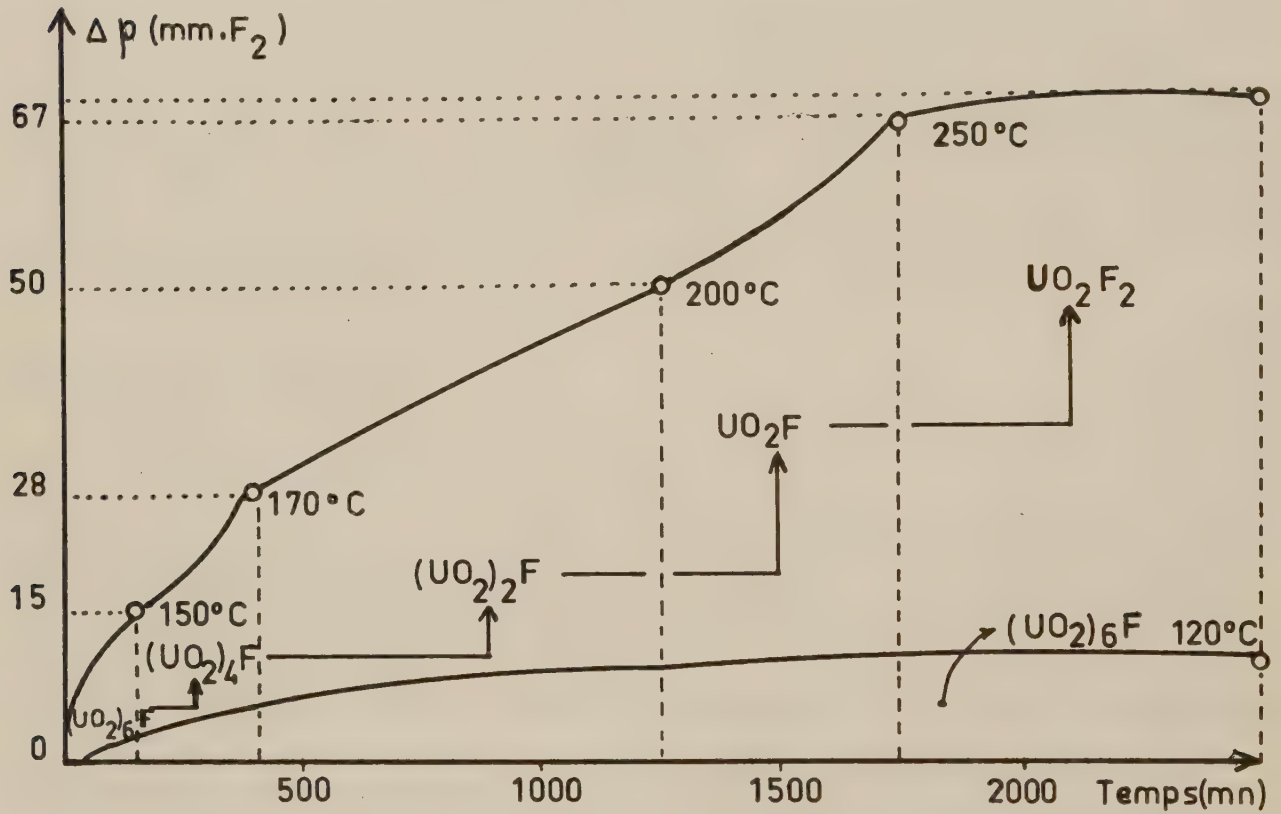


Figure 9 - Phases intermédiaires obtenues par absorption volumétrique.

CHAPITRE IV

ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DE LA FLUORATION "IN SITU" DE MONOCRISTAUX D'OXYDE UO_2

IV.1 - Technique et mode opératoire

IV.1.1 - Diffraction électronique et fluoration "in situ"

Depuis longtemps, la diffraction des électrons rapides et, ces dernières années, celle des électrons lents, sont utilisées comme techniques efficaces pour l'étude des interactions chimiques de surface et les transformations structurales créées dans les monocristaux, de métaux et d'oxydes métalliques en particulier [38] [39] [40] [41] [42].

Dans notre cas, il était donc possible de procéder à la fluoration incomplète de l'échantillon monocristallin de UO_2 , puis de transférer celui-ci dans un diffracteur à électrons pour l'examiner par réflexion ou transmission (Annexe III).

Les inconvénients d'une telle façon d'opérer sont nombreux : danger (fluor) - temps - risques de réactions secondaires lors des différents transferts - introduction délicate dans le diffracteur, etc... C'est pourquoi des transformations particulières ont été apportées, au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, à un ensemble de diffraction électronique permettant ainsi à l'expérimentateur de réaliser directement "in situ" la fluoration du monocristal et de suivre simultanément l'évolution de la réaction chimique hétérogène (voir en Annexe III).

IV.1.2 - Conditionnement des échantillons

Les échantillons utilisés sont des monocristaux d'oxyde d'uranium UO_2 . Ils ont été préparés au Département de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble à partir de la poudre de UO_2 nucléairement pur (normes EL_4).

Analyse des impuretés ($\frac{O}{U} = 1,98$)

Impureté	B	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Al	Si	C
ppm/U	0,15	5	5	15	5	5	15	18	50

Gaz courants : extraction sous vide à 200°C

Gaz	N ₂	H ₂	CH ₄	O ₂	CO
ppm/UO ₂	5	5	0,5	0,5	10-30

Les plans de clivage étudiés ont été obtenus par clivage mécanique, l'oxyde UO₂ se clivant facilement suivant les plans (111).

Pour chaque essai, il faut opérer avec un monocristal plan sur les deux faces, monocristal qui doit être exempt de toute contamination. Les premiers clichés des diagrammes pris à froid et suivant différents azimuts permettent de vérifier facilement que de telles conditions sont bien remplies.

IV.1.3 - Essai-type

Pour tous les détails opératoires, voir en Annexe III.

Une fois le monocristal en place sur la trajectoire du faisceau d'électrons rapides, aux conditions opératoires choisies : température, vide et plans réciproques à observer, le fluor est introduit par petites quantités discontinues grâce à une buse d'alimentation qui vient se placer à quelques millimètres seulement de la surface du monocristal.

A chaque addition de fluor (quelques cm³), la pression partielle locale est de l'ordre de 10⁻² à 10⁻⁴ Torr mais elle ne dure que quelques secondes car le régime dynamique réalisé grâce à l'action d'un groupe de pompage sous vide, ramène la pression résiduelle à sa valeur initiale de 10⁻⁶ Torr.

En combinant l'action du fluor et celle de la température sur l'avancement des premiers processus d'interface réactionnelle, on arrive à examiner d'une façon continue les spectres de diffraction des différentes phases intermédiaires qui se forment. Leur image très nette sur un écran fluorescent permet une analyse minutieuse des divers mécanismes et une exploration des structures nouvelles dans tous les azimuts.

Un soin particulier est alors apporté à la prise des clichés de diffraction des phases nouvelles au fur et à mesure de leur apparition (Planches III et IV).

C'est ainsi que le mécanisme réactionnel est observé aussi bien en présence de fluor à chaud (chimisorption - diffusion - germination ...) qu'en son absence, à froid (restructuration, stabilité des structures) ou à chaud (recuit - diffusion - avancement de l'interface).

En fin de fluoration, et si un examen au microscope électronique est jugé utile, l'échantillon est récupéré grâce à un système approprié de transfert sous vide.

IV. 2 - Résultats expérimentaux - Comparaison avec les prévisions théoriques

IV. 2. 1 - Examen thermique en l'absence de fluor

Pour éviter les erreurs d'interprétation et la confusion sur les causes réelles des transformations structurales observées, nous avons procédé à divers essais préliminaires.

C'est ainsi que l'examen en continu des spectres de monocristaux de UO_2 :

- à froid sous atmosphère ambiante,
- à froid sous vide de 10^{-6} Torr,
- à chaud ($300-400^\circ\text{C}$) sous atmosphère ambiante,
- à chaud ($300-400^\circ\text{C}$) sous vide poussé de 10^{-6} Torr.

a constamment mis en évidence le diagramme invariable de l'oxyde UO_2 pur (Planche III, 1-2).

IV. 2. 2 - Fluoration à différentes températures

Ces fluorations ont été effectuées avec du fluor pur, bidistillé [43], à différentes températures.

La première addition de fluor (quelques cm^3 de fluor provoquant une chute de la pression partielle locale de 10^{-6} à 10^{-4} - 10^{-2} Torr), conduit à l'apparition du fond continu et de halos correspondant à la formation, à froid, d'une mince couche d'oxyfluorure microcristallin. L'épaisseur de cette couche semble être indépendante de la durée d'exposition au fluor, à froid.

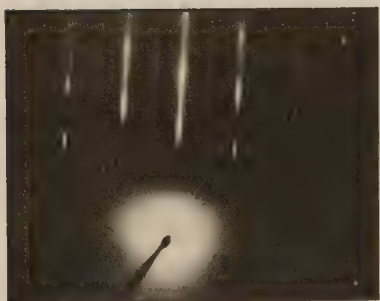
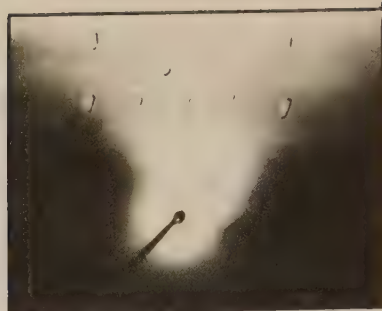
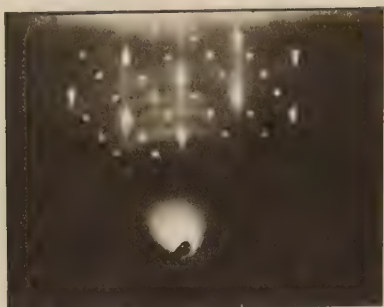
On procède ensuite à un chauffage sous vide, à des températures de l'ordre de 300 à 400°C . Il se produit alors une brusque disparition de la couche formée et le diagramme du réseau réciproque de l'oxyde UO_2 initial réapparaît.

Toutefois il apparaît en même temps des lignes supplémentaires de très faible intensité qu'on peut attribuer aux surstructures bidimensionnelles (Planche III, 3).

De telles modifications structurales, correspondant à l'apparition du fond continu quand on fluore l'échantillon et à sa brusque disparition par recuit, ainsi que celles relatives aux lignes supplémentaires dans le diagramme de UO_2 , ont été observées à chaque essai, même quand il s'agit d'un vide moins propre (10^{-4} Torr).

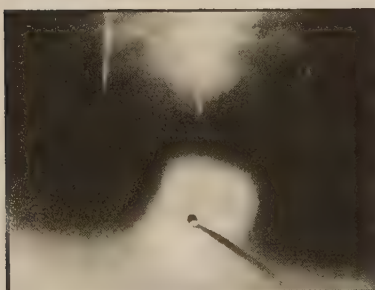
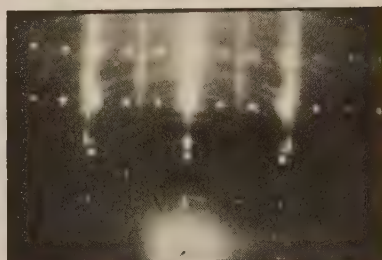
Des additions plus importantes de fluor, à $300-400^\circ\text{C}$, conduisent à un autre fond diffus qui évolue par recuit vers un mélange de structures : $\text{UO}_2\text{F}_2 + (\text{UO}_2)_x\text{F}_y$, avec $x < 1$, $y < 2$ (Planche IV, 7). Ces structures non épitaxées ainsi que d'autres n'ont pas été identifiées (Planche IV). Seul UO_2F_2 a été mis en évidence sur un échantillon polycristallin (Planche IV, 8).

Par traitement thermique prolongé à 400°C environ, ces structures non identifiées évoluent vers une structure hexagonale compacte dont les paramètres mesurés sont :



3

6



2

7

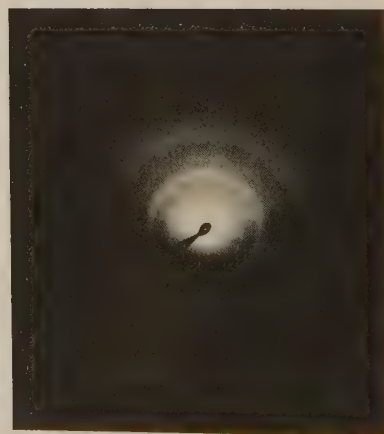
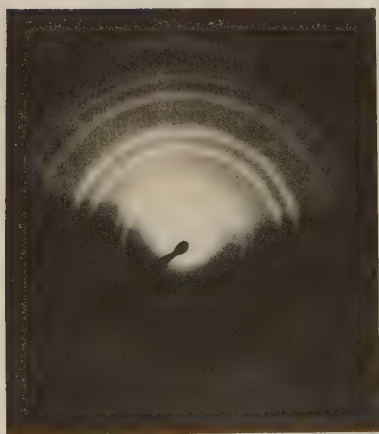
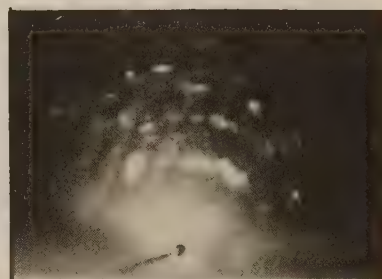
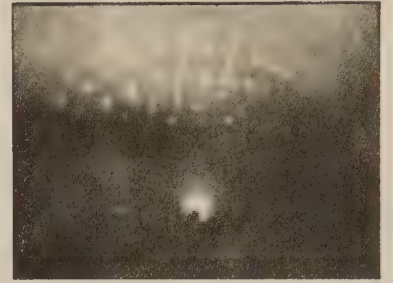


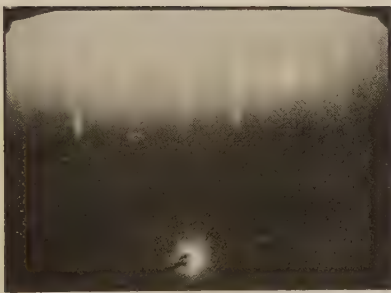
Planche III - Existence de phases intermédiaires entre UO_2 et UO_2F_2 .



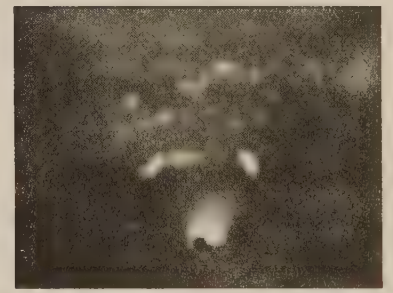
3



6



2



7



1



8

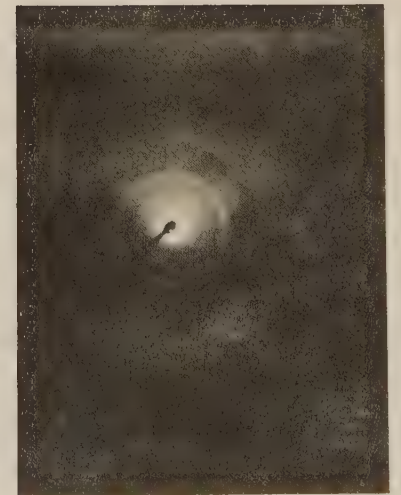


Planche IV - Diverses phases intermédiaires non identifiées entre UO_2 et UO_2F_2 .

$$\begin{aligned} a_o &= 4,07 \text{ \AA} \\ c_o &= 7,32 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Elle correspond à un empilement hexagonal des feuillets "O-U-O" de l'oxyde initial UO_2 , les atomes de fluor F venant occuper dans le désordre les sites libres entre deux feuillets. En effet, des taches de surstructure apparaissent sur le diagramme réciproque conduisant à un ordre d'occupation à raison d'un site sur trois entre deux feuillets.

Cette phase, assez stable, peut s'interpréter comme étant $(UO_2)_3F$ (Planche III, 6), de maille tournée de 30 degrés par rapport à celle de l'hexagonal compact et dont les paramètres mesurés sont :

$$\begin{aligned} a &= a_o \sqrt{3} = 7,05 \text{ \AA} \\ c &= c_o = 7,32 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Toujours sans nouvelle addition de fluor, le recuit prolongé conduit par une sorte de "mécanisme en retour", à une nouvelle modification du diagramme de $(UO_2)_3F$. On a l'impression d'assister à un appauvrissement progressif en atomes de fluor F. L'étape structurale qui en résulte correspond à une phase cubique ($a = 4,59 \text{ \AA}$) avec un seul fluor au centre de la maille : c'est $(UO_2)_4F$ (Planche III, 4).

A noter toutefois que le passage de la phase $(UO_2)_3F$ hexagonale à $(UO_2)_4F$ cubique s'opère par l'intermédiaire d'une structure $(UO_2)_4F$, quadratique (Planche III, 5), qui correspond à un glissement $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ des atomes de fluor, F.

C'est là un stade transitoire du passage réversible d'un empilement cubique à un empilement hexagonal des feuillets "O-U-O", mécanisme déjà mis en évidence par TRILLAT et ses collaborateurs [44].

Enfin, dernière étape de ce "mécanisme en retour", la phase $(UO_2)_4F$ cubique s'appauvrit en fluor à son tour, laissant apparaître sur le diagramme des taches nouvelles de surstructure, type $(UO_2)_x F$ avec $4 < x < 8$ (Planche III, 4) dont l'évolution aboutit, en fin de traitement thermique prolongé, à la structure bidimensionnelle $UO_2(111) \cdot C(2 \times 2)$ qui existe toujours à l'interface du substrat et des différentes phases intermédiaires mises en évidence (Planche III, 3 et 6), (Planche IV).

IV. 2. 3 - Effet du recuit thermique en fonction de la pression de fluor

L'intensité du recuit thermique comme l'importance de la pression locale du fluor et la cadence de ses additions ont une grande influence sur les mécanismes de formation de ces structures d'interface et sur leur cinétique d'évolution.

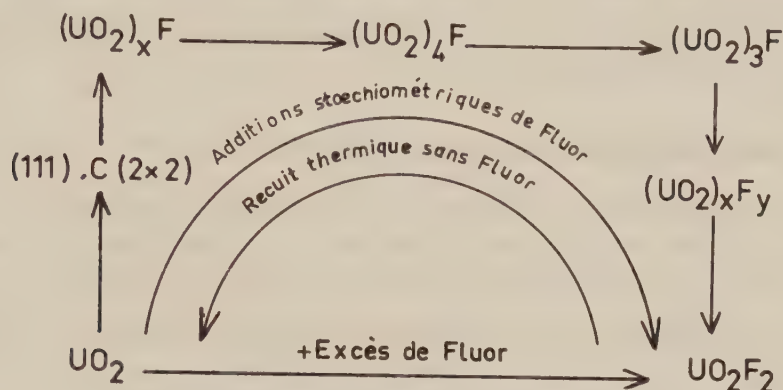
Les essais effectués en combinant de différentes façons ces divers paramètres nous ont permis de faire les importantes observations suivantes :

1 - L'addition brusque à chaud d'un excès de fluor (pression locale de 10^{-2} Torr environ) conduit directement au produit de réaction final, UO_2F_2 qui recouvre une certaine épaisseur de la surface du monocristal de UO_2 . Les différentes phases intermédiaires d'avancement de la réaction ne sont alors observables que par "mécanisme en retour" obtenu grâce à un recuit pro-

longé à 350-400°C [48].

2 - Pour une température donnée fixe, et une addition de fluor à chaud telle que la pression locale ainsi créée à la surface du monocristal de UO_2 corresponde à l'apparition de la seule structure bidimensionnelle C. (2x2), il est possible, en continuant d'ajouter à intervalles réguliers les quantités stoechiométriques de fluor nécessaire, d'observer l'ensemble des étapes du processus de création et d'avancement de l'interface réactionnelle [48].

On verra alors successivement :



3 - Il nous est arrivé à de nombreuses reprises (cf. figure 12), pour une température donnée et une certaine addition de fluor inconnue, de repérer telle ou telle phase du mécanisme et de n'observer alors par la suite que les dernières étapes qui restent avant d'atteindre la structure limite de $\text{UO}_2 \text{F}_2$.

- Remarque :

Toutes ces structures intermédiaires ont été mises en évidence par fluoration "in situ" de monocristaux de UO_2 et observation simultanée de leurs diagrammes de diffraction électronique par réflexion. Seule une telle possibilité expérimentale, compte tenu des propriétés toxiques et corrosives du fluor d'une part et de la fragilité et la sensibilité des divers organes du diffracteur à électrons d'autre part, permet une approche expérimentale fructueuse de mécanismes aussi intimes et complexes que ceux que font intervenir la création et l'avancement de l'interface réactionnelle en cinétique hétérogène.

IV. 2. 4 - La programmation des différentes structures nouvelles

Pour le dépouillement des nombreuses structures observées, nous avons été amenés à utiliser un Programme FORTRAN IV et son traitement par une machine type CDC 6600. En effet :

1°- Les calculs à la main des facteurs de structure, des intensités et des distances réticulaires pour toutes ces structures sont longs et fastidieux. Un tel programme permet de les effectuer en un temps record sans erreurs ni oublis.

2°- Nous nous sommes intéressés au seul aspect cinématique de la diffusion des électrons rapides, ce qui permet en première approximation, une rapide vérification de nos résultats

expérimentaux, les effets de diffusion multiple (effets dynamiques) étant supposés négligeables.

3°- Habituellement le dépouillement des diagrammes de diffraction électronique s'effectue grâce aux données des fiches ASTM où les intensités correspondent aux Rayons X. Or, dans la plupart des cas, les intensités expérimentales obtenues sont différentes de celles indiquées sur les fiches ASTM. Aussi l'emploi d'un Programme FORTRAN permet-il un dépouillement plus rapide et une meilleure interprétation des résultats.

4°- Enfin il permet d'obtenir les diagrammes théoriques correspondant à toute face examinée, dans n'importe quel azimut de chaque système cristallin. Une simple comparaison, par superposition des diagrammes théoriques et ceux obtenus directement par l'expérience, permet alors d'identifier les nouvelles structures.

- Application à la fluoration de monocristaux de UO_2

Dans le cas des monocristaux de UO_2 étudiés, les diagrammes observés représentent principalement une portion du réseau réciproque. Celui-ci dépend qu'on l'étudie par réflexion ou par transmission, de la nature de la face et de l'azimut du faisceau électronique.

Connaissant les deux systèmes cristallins limites, ceux de UO_2 initial et de UO_2F_2 final, il est possible d'imaginer toutes les structures possibles correspondant aux divers systèmes cristallins pour différents arrangements des atomes U, O, F.

Dans le cas étudié, ce programme, écrit en fonction de tous ces paramètres, a été testé sur ces deux structures simples et bien connues de UO_2 et UO_2F_2 ainsi que sur d'autres, exemples : NiO (type NaCl), NiF_2 (quadratique), CuF_2 (monoclinique), FeF_3 (rhomboédrique).

IV. 2. 5 - Hypothèses de modèle structuraux (Planche III) (figures 10 et 11)

Comme nous l'avons précédemment expliqué, les atomes de fluor arrivant sur la face du monocristal, participent à la formation de complexes de physisorption puis de chimisorption qui évoluent pour donner naissance aux phases intermédiaires observées. En effet, à un moment donné, dans la structure hexagonale compacte obtenue, le fluor vient occuper les sites libres entre deux feuillets "O - U - O" de UO_2 initial ce qui conduira à $(\text{UO}_2)_3\text{F}$ où le fluor occupe un site sur trois entre deux feuillets.

Pour cette structure hexagonale compacte, comme pour l'hexagonale simple de maille tournée de 30 degrés, on connaît les paramètres. Ce sont :

$$\begin{array}{llll} a_o = 4,07 \overset{\circ}{\text{\AA}} & \text{et} & c_o = 7,32 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ \text{et} & a = 7,05 \overset{\circ}{\text{\AA}} & \text{et} & c = 7,32 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{array}$$

Ces valeurs ont été introduites dans le Programme FORTRAN correspondant au système hexagonal, la machine fournissant alors directement les diagrammes dessinés relatifs aux différentes faces et azimuts. La comparaison avec les structures obtenues expérimentalement est alors immédiate.

Pour d'autres structures hypothétiques, différentes distances interatomiques ont été essayées en tenant compte constamment des valeurs extrêmes connues pour UO_2F_2 , soit (figure 10) :

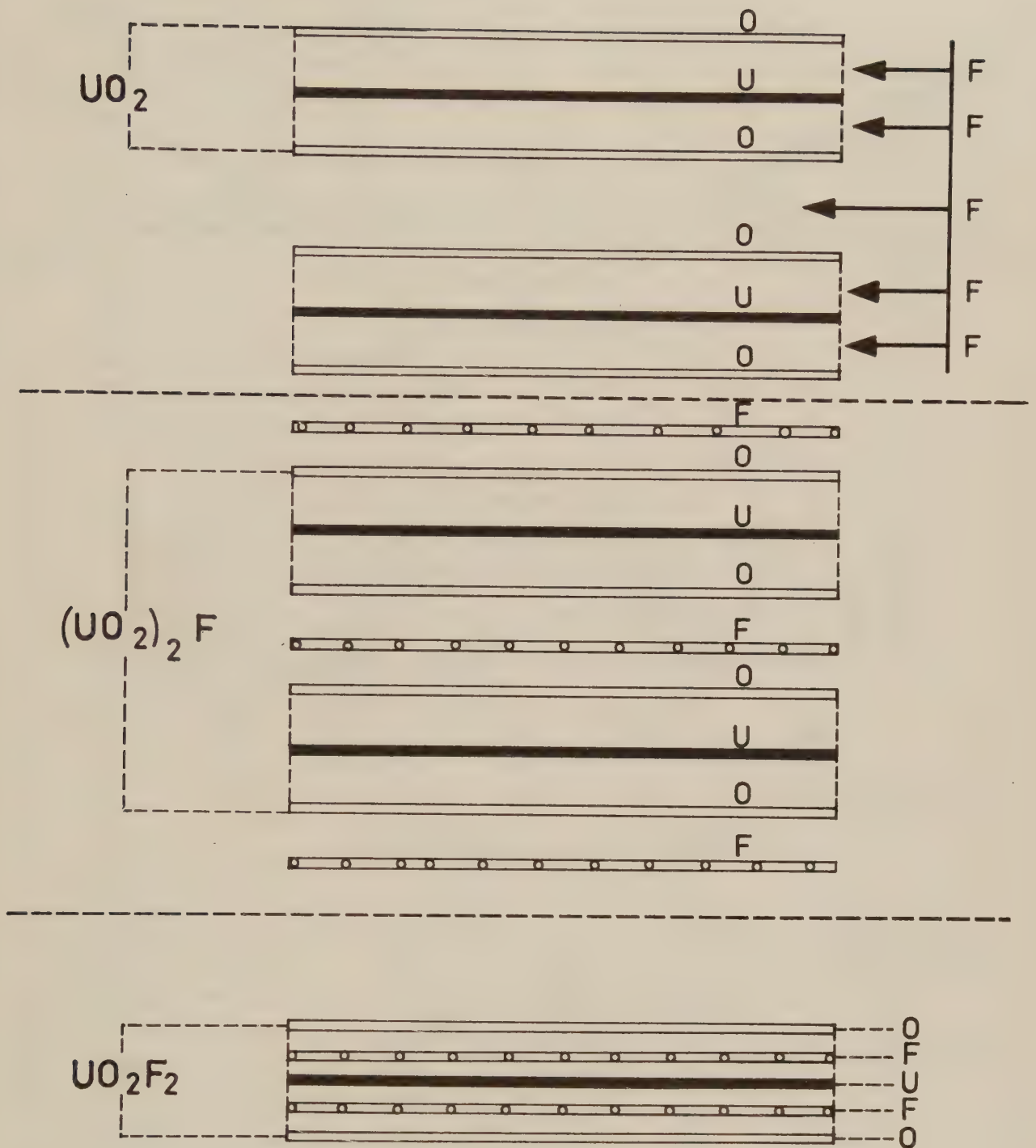
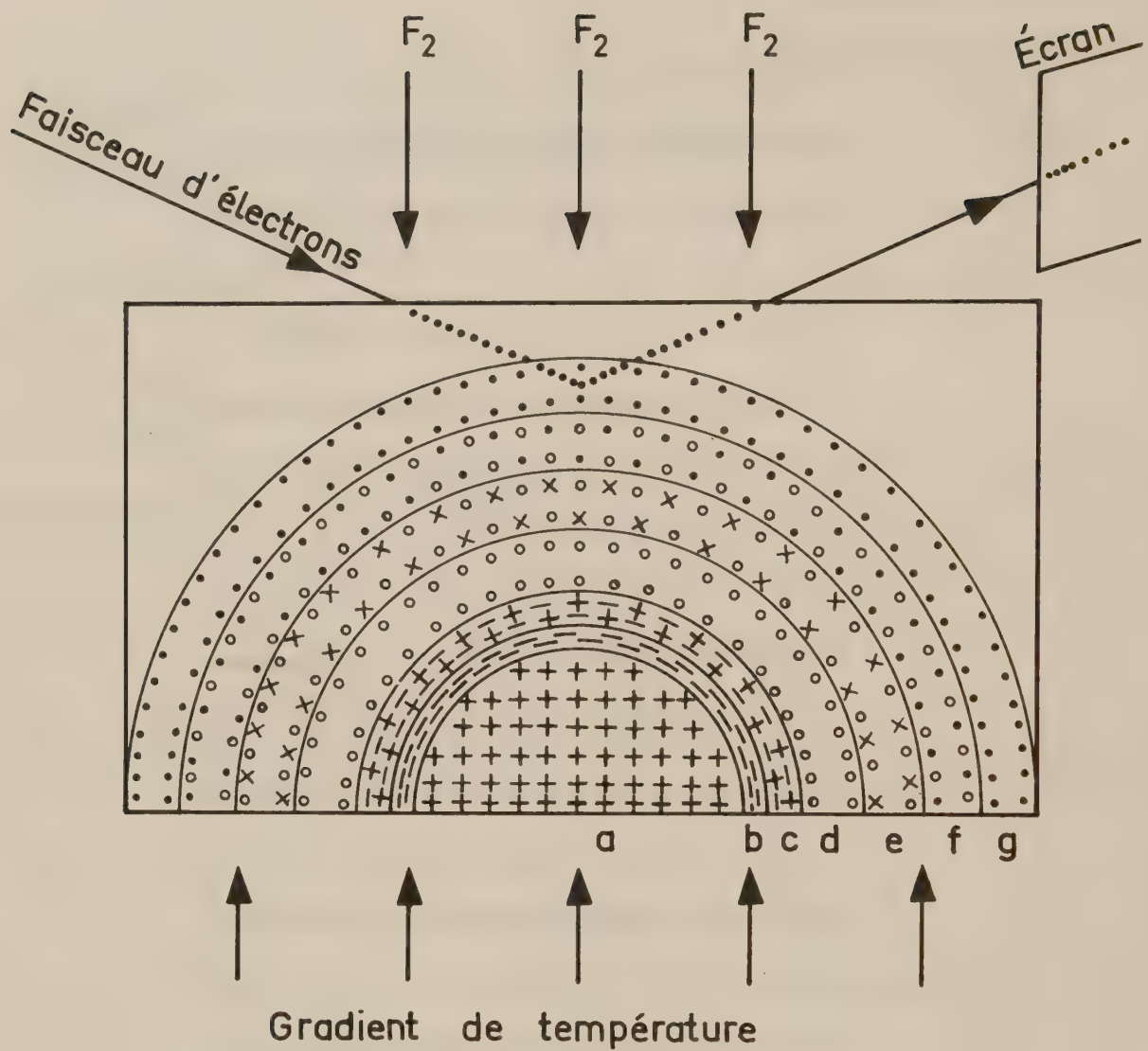


Figure 10 - Diffusion du fluor entre les feuillets "O - U - O" de UO_2



- a : UO_2
- b : $(111)\text{-C}(2 \times 2)$
- c : $(\text{UO}_2)_x \text{F}$, $4 \leq x \leq 8$
- d : $(\text{UO}_2)_4 \text{F}$
- e : $(\text{UO}_2)_3 \text{F}$
- f : $(\text{UO}_2)_x \text{F}_y$, $x=y$ $2 \leq x \leq 8$
- g : $\text{UO}_2 \text{F}_2$

Figure 11 - Formation et évolution des phases d'interface.

$$\begin{array}{lcl} \text{U} - \text{O} & = & 1,81 \text{ \AA} \quad \text{et} \\ \text{U} - \text{F} & = & 2,48 \text{ \AA} \end{array}$$

C'est ainsi que, par approches successives et comparaisons avec les diagrammes réels, il a été possible de dépouiller ceux-ci et d'identifier les principales phases intermédiaires qui participent au mécanisme de la fluoration de UO_2 en UO_2F_2 .

- Ecriture des différents programmes

Pour chaque système, une fois bien définie les paramètres de la maille et les positions des divers atomes dans cette maille, nous avons eu à écrire les sous-programmes suivants [45] :

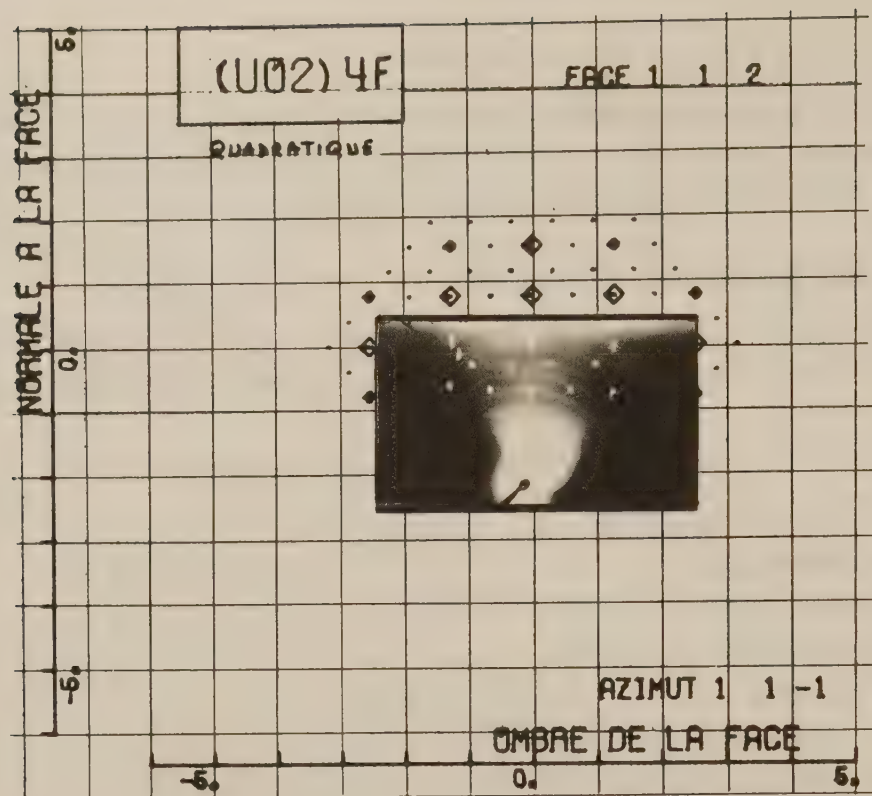
1 - Calcul des intensités et des distances réticulaires comprenant :

- Tableau des facteurs de diffusion
- Position des atomes en X, Y, Z
- Nombre d'atomes d'une espèce donnée
- Lecture des coordonnées des atomes
- Variation des indices h, k, l
- Calcul des facteurs de structure
- Calcul des distances réticulaires en fonction du système cristallin
- Calcul de $\sin \theta / \lambda$
- Calcul du facteur de diffusion correspondant
- Perforation des données afin de dessiner le réseau réciproque
- Classement et normalisation des intensités polycristallines
- Calcul des paramètres de passage d'un système à un autre

2 - Choix d'une face et d'un azimut - Construction du plan réciproque et du spectre polycristallin correspondant. En passant par :

- le calcul des indices de l'ombre de l'échantillon
- le calcul des paramètres réciproques dans le réseau primitif
- le calcul de la matrice de changement de base du réseau primitif dans le réseau réciproque
- le calcul d'une matrice de changement de base du réseau réciproque afin de construire le plan réciproque tel qu'il apparaît sur l'écran fluorescent du diffracteur
- application de la matrice de construction sur les indices des taches définies dans le réseau réciproque
- construction du plan réciproque apparaissant sur l'écran
- choix des diamètres des taches réciproques en fonction de leurs intensités
- choix des paramètres sur le plan de l'écran,

C'est ce qui nous a permis d'obtenir directement les spectres théoriques dessinés comparables à ceux de nos structures expérimentales.



DISTANCE	INTENSITE	MULTI.	INDICES	(IND. HEX.)	D REC
10.9800000	0.00	2	0 0 1		.22450
5.4900000	0.00	6	1 0 0		.44900
4.9104053	.44	8	1 0 1		.50200
3.8820162	.37	12	1 1 0		.63498
3.6600000	0.00	10	1 1 1		.67350
3.1696530	100.00	8	1 1 2		.77769
3.0453041	.13	8	1 0 3		.80944
2.7450000	26.41	6	2 0 0		.89800
2.6630412	0.00	16	2 0 1		.92563
2.4552026	0.00	24	2 1 0		1.00399
2.3960324	.14	16	2 1 1		1.02878
2.2412831	0.00	24	2 1 2		1.09982
2.1960000	0.00	10	2 0 3		1.12250
2.0389348	.12	24	2 1 3		1.20896
1.9410081	56.39	12	2 2 0		1.26996
1.9113727	0.00	16	2 2 1		1.28965
1.8300000	0.00	28	3 0 0		1.34699
1.8051009	.03	8	3 0 1		1.36557
1.7360904	.05	16	3 1 0		1.41986
1.7147879	0.00	32	3 1 1		1.43750
1.6552973	19.70	16	3 1 2		1.48916
1.6368018	.06	24	3 0 3		1.50599
1.5848265	4.58	8	2 2 4		1.55538
1.5685714	0.00	16	3 1 3		1.57149
1.5226520	0.00	16	3 2 0		1.61889
1.5082190	.03	16	3 2 1		1.63438
1.4672642	0.00	32	3 2 2		1.68000
1.4543365	0.00	8	2 2 5		1.69493
1.4058449	.03	24	3 2 3		1.75339
1.3725000	4.83	4	4 0 0		1.79599
1.3619014	0.00	24	4 0 1		1.80997

Planche V - Diagramme de diffraction électronique de la phase $(\text{UO}_2)_4\text{F}$,
quadratique.

IV. 2. 6 - Résultats comparés

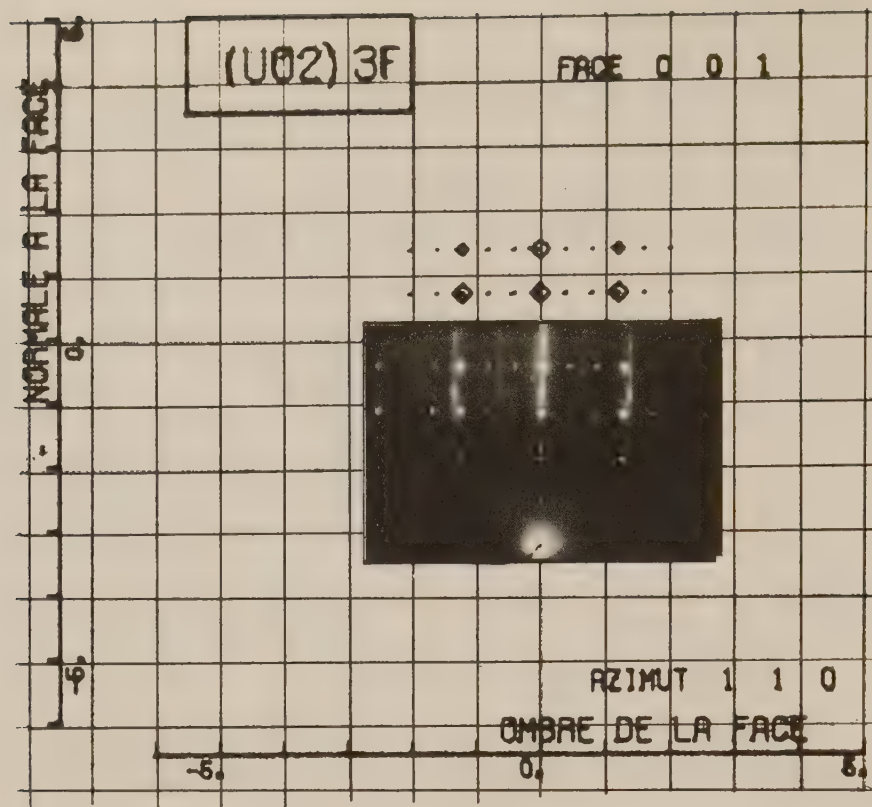
Nous les avons réunis dans le tableau suivant en mentionnant les remarques à retenir pour chaque structure observée.

TABLEAU 9
Résultats expérimentaux et prévisions théoriques de l'étude
par diffraction électronique de la fluoration de UO_2 en UO_2F_2

Structure réelle	Structure théorique	Planche	Remarques
1. UO_2	UO_2	(III, 1, 2) + (VII)	Ses paramètres ayant servi au test du programme, on retrouve ses diagrammes réciproque et polycristallin
2. $\text{UO}_2(111).C(2 \times 2)$	non programmée	(III, 3, 4)	Structure bidimensionnelle, probablement de chimisorption, à étudier par diffraction des électrons lents
3. $(\text{UO}_2)_x\text{F}$	$(\text{UO}_2)_8\text{F}$	(III, 4) + (VIII)	Avec $4 < x < 8$: grande analogie de structure mais pas de diagramme réel seul.
4. $(\text{UO}_2)_4\text{F}$ (cubique)	$(\text{UO}_2)_4\text{F}$ (cubique)	(IX)	Phase intermédiaire stable et bien définie. Superposition parfaite des deux diagrammes, réel et théorique.
5. $(\text{UO}_2)_4\text{F}$ quadratique	$(\text{UO}_2)_4\text{F}$ quadratique	(V)	Structure de mécanismes. Parfaite superposition des diagrammes réel et théorique.
6. $(\text{UO}_2)_3\text{F}$ hexagonal	$(\text{UO}_2)_3\text{F}$ hexagonal	(VI)	Phase intermédiaire stable et bien définie. Les deux diagrammes se correspondent exactement.
7. $(\text{UO}_2)_x\text{F}_y$	UO_2F	(III, 7)	$x = y < 2$. Le spectre réel est mélangé avec celui de UO_2F_2 . Phase intermédiaire d'existence très possible [III, B].
8. UO_2F_2	UO_2F_2	(X)	A servi comme structure limite pour le test du programme. Parfaite superposition des diagrammes polycristallins.

Ainsi on retrouve pratiquement toutes les structures intermédiaires observées expérimentalement et l'on possède maintenant, pour chacune d'elles, toutes les données relatives à l'établissement de véritables fiches ASTM.

Il ne manquera plus qu'à les préparer en quantité pondérale suffisante pour la détermination de leurs diagrammes des Rayons X et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques.



DISTANCE	INTENSITE	MULTI.	INDICES (IND.HEX.)	D REC
7.3200000	0.00	2	0 0 1	.33675
6.1092896	1.13	6	1 0 0	.40348
4.6903576	0.00	12	1 0 1	.52555
3.6600000	33.77	2	0 0 2	.67350
3.5272000	48.52	6	2 -1 0	.69885
3.1775454	100.00	12	2 -1 1	.77576
3.1396871	.46	12	1 0 2	.78511
3.0546448	.21	6	2 0 0	.80697
2.8190366	0.00	12	2 0 1	.87441
2.5397579	22.06	12	2 -1 2	.97056
2.4400000	0.00	2	0 0 3	1.01025
2.3451788	.20	12	2 0 2	1.05109
2.3090944	.19	12	3 -1 0	1.06752
2.2659581	0.00	12	1 0 3	1.08784
2.2021269	0.00	24	3 -1 1	1.11937
2.0364299	40.74	6	3 0 0	1.21045
2.0066567	52.96	12	2 -1 3	1.22841
1.9619225	0.00	12	3 0 1	1.25642
1.9529120	.22	24	3 -1 2	1.26222
1.9064506	0.00	12	2 0 3	1.29298
1.8300000	3.27	2	0 0 4	1.34699
1.7795205	16.75	12	3 0 2	1.38520
1.7636000	4.62	6	4 -2 0	1.39771
1.7530420	.08	12	1 0 4	1.40613
1.7145401	11.04	12	4 -2 1	1.43770

Planche VI - Diagramme de diffraction électronique de la phase intermédiaire

(UO₂)₃F, hexagonale.

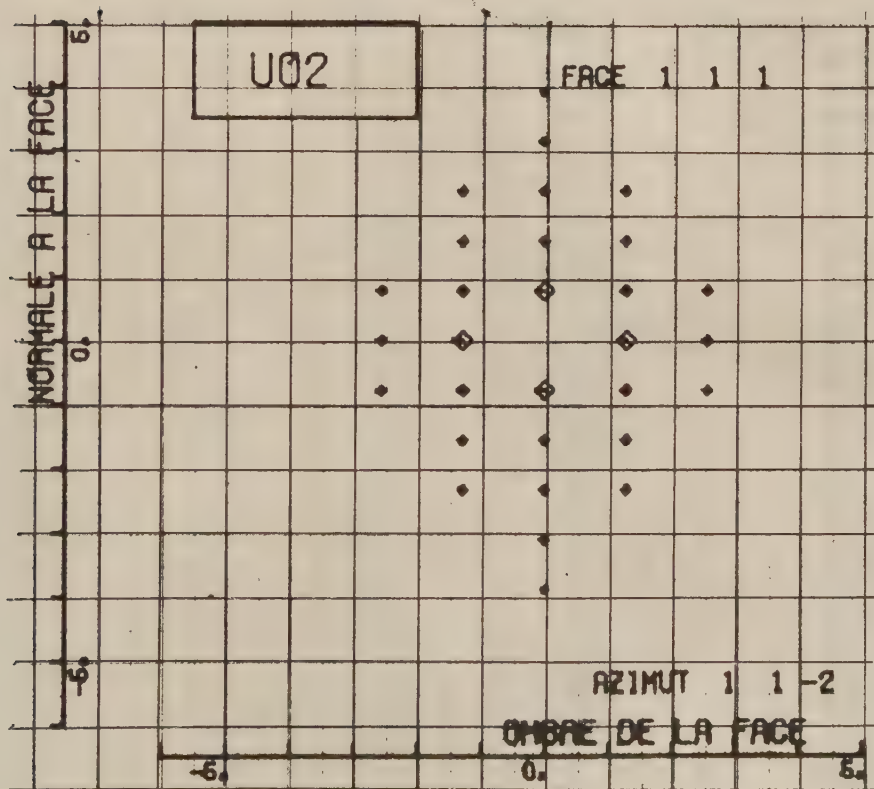
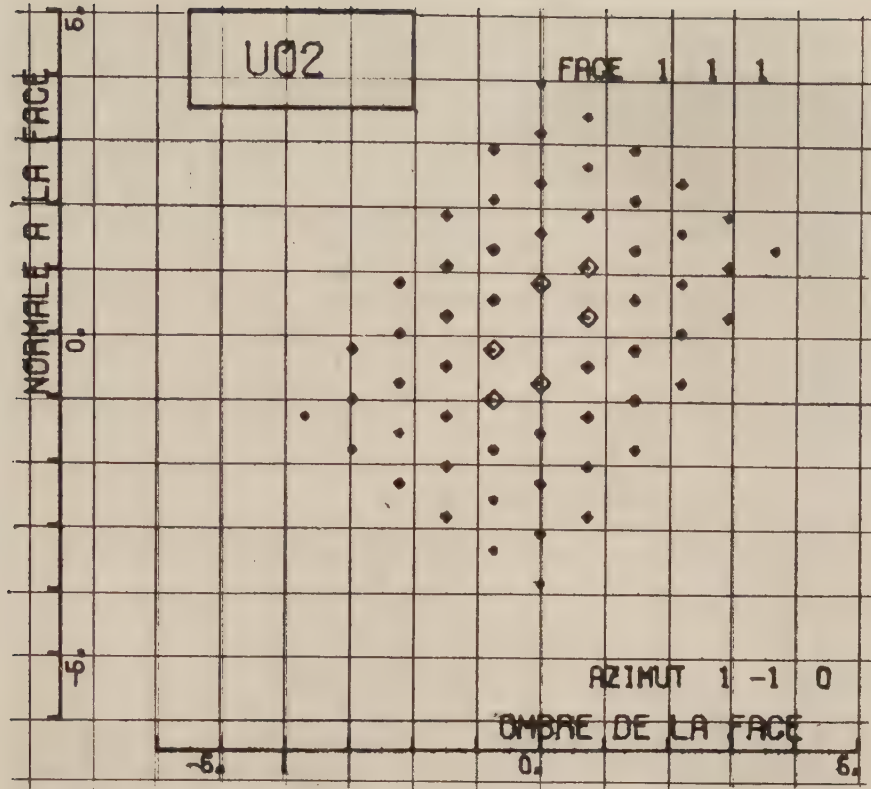
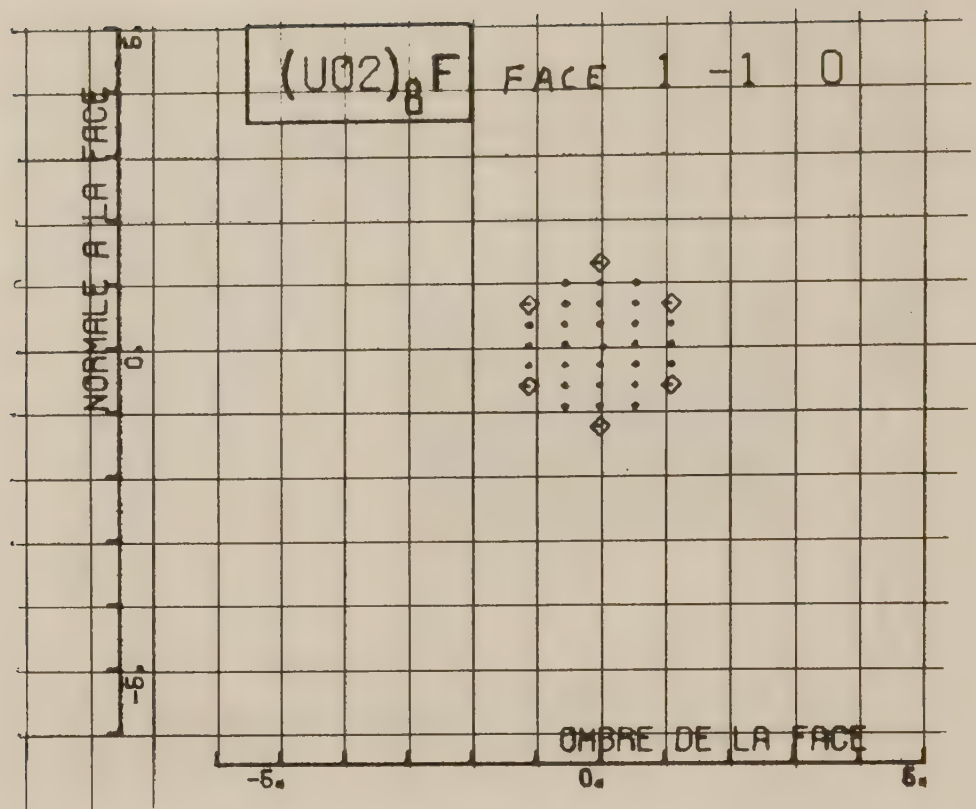
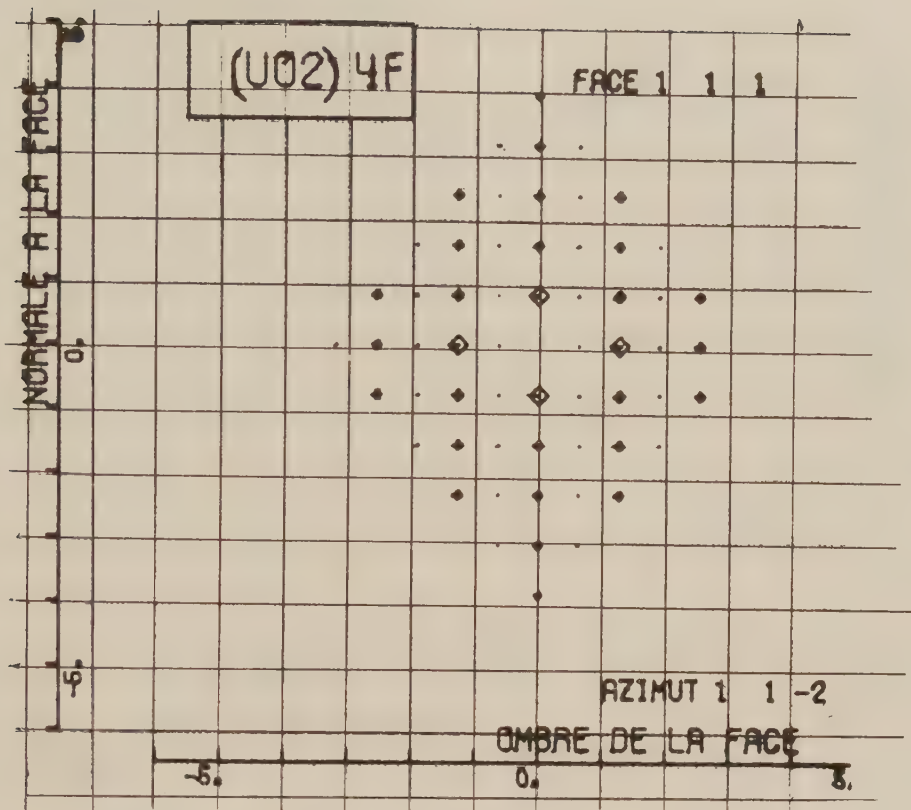


Planche VII - Diagramme de diffraction électronique de UO_2 .



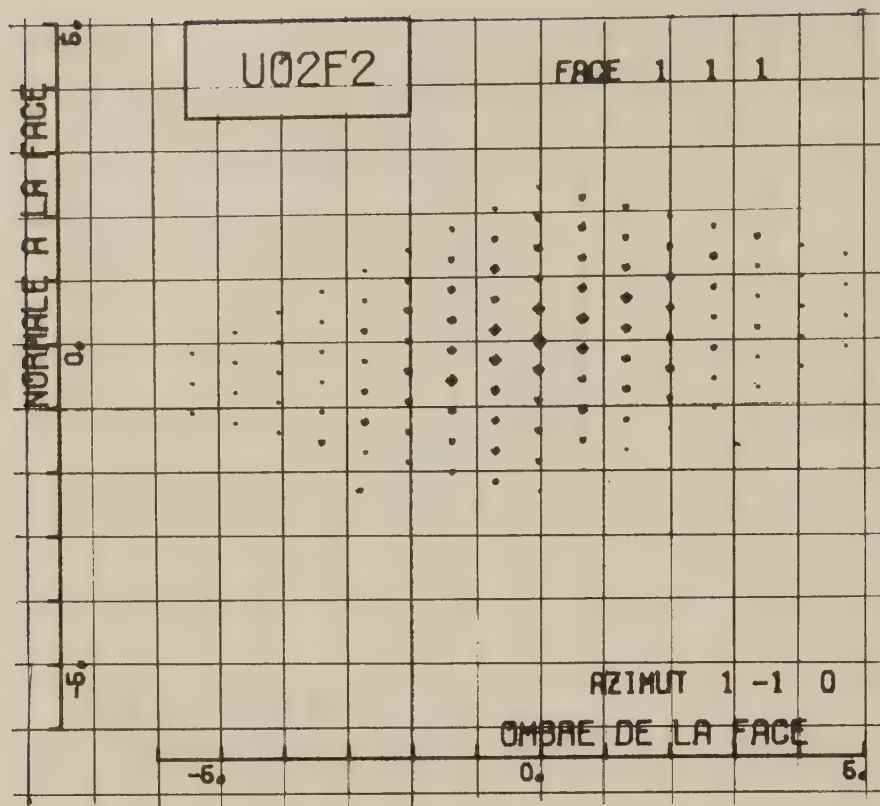
DISTANCE	INTENSITE	MULTI.	INDICES (IND. ₀ HEX.)			D REC
10.9800000	0.00	8	1	0	0	.22450
7.7640325	0.00	12	1	1	0	.31749
6.3393060	.19	8	1	1	1	.38884
5.4900000	.10	6	2	0	0	.44900
4.9104053	0.00	24	2	1	0	.50200
4.4825662	0.00	24	2	1	1	.54991
3.8820162	.09	12	2	2	0	.63498
3.6600000	0.00	30	3	0	0	.67350
3.4721809	0.00	24	3	1	0	.70993
3.3105946	.12	24	3	1	1	.74458
3.1696530	100.00	8	2	2	2	.77769
3.0453041	0.00	24	3	2	0	.80944
2.9345284	0.00	48	3	2	1	.84000
2.7450000	24.09	6	4	0	0	.89800
2.6630412	0.00	48	4	1	0	.92563
2.5880108	0.00	36	4	1	1	.95247
2.5189048	.06	24	3	3	1	.97857
2.4552026	.05	24	4	2	0	1.00399
2.3960324	0.00	48	4	2	1	1.02878
2.3409439	0.00	24	3	3	2	1.05299
2.2412831	.04	24	4	2	2	1.09982
2.1960000	0.00	30	5	0	0	1.12250
2.1533552	0.00	72	5	1	0	1.14473
2.1131020	.04	32	5	1	1	1.16653
2.0389348	0.00	72	5	2	0	1.20896
2.0046646	0.00	48	5	2	1	1.22963
1.9410081	52.67	12	4	4	0	1.26996
1.9113727	0.00	48	5	2	2	1.28965

Planche VIII - Diagramme théorique de diffraction électronique de (UO₂)₈F, tétraédrique.



DISTANCE	INTENSITE	MULTI.	INDICES	(IND.MEX.)	D REC
5.4900000	.42	6	1 0 0		.44900
3.8820162	.37	12	1 1 0		.63498
3.1696530	100.00	8	1 1 1		.77769
2.7450000	26.41	6	2 0 0		.89800
2.4552026	.22	24	2 1 0		1.00399
2.2412831	.16	24	2 1 1		1.09982
1.9410081	56.39	12	2 2 0		1.26996
1.8300000	.10	30	3 0 0		1.34699
1.7360904	.07	24	3 1 0		1.41986
1.6552973	29.54	24	3 1 1		1.48916
1.5848265	4.58	8	2 2 2		1.55538
1.5226520	.04	24	3 2 0		1.61889
1.4672642	.08	48	3 2 1		1.68000
1.3725000	7.25	6	4 0 0		1.79599
1.3315206	.05	48	4 1 0		1.85127
1.2940054	.03	36	4 1 1		1.90494
1.2594924	9.86	24	3 3 1		1.95714
1.2276013	5.02	24	4 2 0		2.00798
1.1980162	.03	48	4 2 1		2.05757
1.1704719	.01	24	3 3 2		2.10599
1.1206416	12.33	24	4 2 2		2.19963
1.0980000	.01	30	5 0 0		2.24499
1.0766776	.03	72	5 1 0		2.28948
1.0565510	6.33	32	5 1 1		2.33306
1.0194674	.02	72	5 2 0		2.41793
1.0023323	.01	48	5 2 1		2.48926

Planche IX - Diagramme de diffraction électronique de $(\text{UO}_2)_4\text{F}$, cubique.



DISTANCE	INTENSITE	MULTI.	INDICES	(IND. HEX.)	D REC
5.2297482	48.14	2	1 1 1	0 0 -3	.47134
3.5480420	100.00	6	1 0 0	-1 0 -1	.69475
3.3036511	81.65	6	1 1 0	0 -1 -2	.74614
2.6690422	21.15	6	2 1 1	-1 0 -4	.92355
2.6148741	2.79	2	2 2 2	0 0 -6	.94268
2.3773331	14.26	6	2 2 1	0 -1 -5	1.03688
2.1029425	9.22	6	1 0 -1	-1 -1 0	1.17217
1.9511092	29.11	12	2 1 0	-1 -1 -3	1.226338
1.9088764	2.60	6	3 2 2	-1 0 -7	1.229134
1.8090544	5.25	6	1 1 -1	0 -2 -1	1.36259
1.7740210	10.26	6	2 0 0	-2 0 -2	1.38950
1.7432494	1.20	2	3 3 3	0 0 -9	1.41403
1.7267682	1.74	6	3 3 2	0 -1 -8	1.42752
1.6518255	7.77	6	2 2 0	0 -2 -4	1.49229
1.6387408	7.09	12	3 2 1	-1 -1 -6	1.50420
1.5751240	3.04	6	3 1 1	-2 0 -5	1.56496
1.4409359	1.75	6	4 3 3	-1 0 -10	1.71069
1.4134204	1.95	6	3 3 1	0 -2 -7	1.74400
1.3714294	3.46	12	2 0 -1	-2 -1 -1	1.79739
1.3559762	3.30	12	2 1 -1	-1 -2 -2	1.81788
1.3420852	1.25	12	4 3 2	-1 -1 -9	1.83669
1.3348211	.61	6	4 2 2	-2 0 -8	1.84710
1.3281023	1.26	6	4 4 3	0 -1 -11	1.85603
1.3074371	.25	2	4 4 4	0 0 -12	1.88537
1.2990067	5.92	12	3 1 0	-2 -1 -4	1.89760
1.2606983	5.17	12	3 2 0	-1 -2 -5	1.95527
1.2141344	1.05	6	2 -1 -1	-3 0 0	2.03025
1.1886666	.39	6	4 4 2	0 -2 -10	2.07375
1.1826807	3.97	12	3 0 0	-3 0 -3	2.08425
1.1730784	1.82	12	4 2 1	-2 -1 -7	2.10131

Planche X - Diagramme de diffraction électronique de UO_2F_2

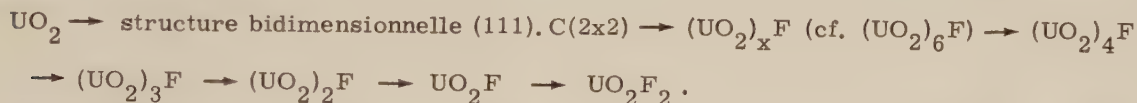
IV.3 - Interprétation globale - Conclusions

La fluoration "in situ" de monocristaux de UO_2 dans un diffracteur à électrons rapides et l'examen simultané de leurs diagrammes de réseaux réciproques, et ce au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, s'est avérée une technique parfaitement valable pour l'étude de certains aspects de l'interface réactionnelle.

Comme nous l'avons signalé, les atomes de fluor venant bombarder sous vide le monocristal de UO_2 ont tendance à occuper les sites libres entre les feuillets "O - U - O" conduisant dans un premier stade, à une structure bidimensionnelle $\text{UO}_2(111).C(2 \times 2)$, type complexe de chimisorption. Le diagramme du réseau réciproque correspondant n'est pas tridimensionnel.

Au niveau des premières couches de surface de l'échantillon, la concentration en atomes de fluor, F, va se renforcer soit par l'arrivée directe du fluor de réaction, soit par divers mécanismes de diffusion. Cette étape d'activation, de germination et de réactions de surface aboutit à la formation des premières phases intermédiaires peu riches en fluor, donc à la création de l'interface réactionnelle.

L'effet du recuit thermique comme celui des additions de fluor vont faire progresser ce front de réaction, ce qui va correspondre sur le plan structural, aux transformations successives :



C'est alors que commenceront à s'accumuler les premiers germes de UO_2F_2 qu'on pourra aisément apercevoir au microscope électronique (Planche II).

La formation de ces phases nouvelles paraît en accord avec les principes fondamentaux du "moindre changement de structure" et de la "réactivité particulière des surfaces à forte concentration en défauts physiques", principes qui caractérisent la réaction chimique hétérogène. C'est ainsi qu'on passera de UO_2 cubique à faces centrées à $(\text{UO}_2)_3\text{F}$ hexagonal par l'intermédiaire de $(\text{UO}_2)_4\text{F}$ cubique et quadratique, de complexité structurale comprise entre les deux limites de la transformation.

Par ailleurs, le point d'observation sur la face monocristalline, lié au pouvoir de pénétration des électrons rapides ne variant pratiquement pas, la succession des phases intermédiaires dans le cas du "mécanisme en retour" que nous avons décrit, suggère l'hypothèse suivante :

Le fond diffus, observé par addition d'un excès de fluor, se restructure par recuit et dissolution du fluor ou évaporation selon que les gradients de concentration d'atomes de fluor et de température de réaction, varient dans le même sens ou non (figure 11). Il en résultera alors un appauvrissement en fluor de la structure existant au point d'observation. Et c'est cet appauvrissement progressif et continu qui nous ramènera en arrière, de UO_2F_2 à $(\text{UO}_2)_3\text{F}$, $(\text{UO}_2)_4\text{F}$, $(\text{UO}_2)_6\text{F}$, $\text{UO}_2(111).C(2 \times 2)$ et ceci en fonction de la quantité de fluor retenu (figures 9 et 11, Planches III et IV).

En examinant la coupe schématisée de la figure 11, on a plutôt l'impression de se déplacer dans le sens inverse, c'est-à-dire vers les structures de plus en plus riches en fluor [48].

En fait, un tel processus est valable et expérimentalement réalisable comme nous avons eu l'occasion de le constater au cours de deux ou trois essais. Toutefois ce processus est plus difficile à obtenir et surtout à maintenir, lent, progressif et continu, car toute addition de fluor supérieure à la dose strictement nécessaire pour la formation des diverses phases dans l'ordre, nous fait aboutir obligatoirement beaucoup plus loin dans la suite des différentes structures. Le cas le plus courant est justement celui de l'obtention de l'oxyfluorure UO_2F_2 polycristallin.

En conclusion, nous constatons qu'aussi bien sur le plan du mécanisme réactionnel que sur ceux de la cohésion structurale en cours de réaction ou des phénomènes de chimisorption, de germination et de diffusivité des atomes de fluor dans la matrice de UO_2 , les résultats obtenus grâce à la technique mise en oeuvre constituent une importante contribution à la connaissance de l'interface réactionnelle.

Entre les premiers chocs gaz-solide et l'apparition des premiers germes microscopiques qui constituent déjà la phase finale UO_2F_2 ; toutes les phases intermédiaires mises en évidence, y compris la structure bidimensionnelle, appartiennent à l'interface réactionnelle. Elles établissent ainsi la preuve expérimentale de son existence et de sa nature physico-chimique

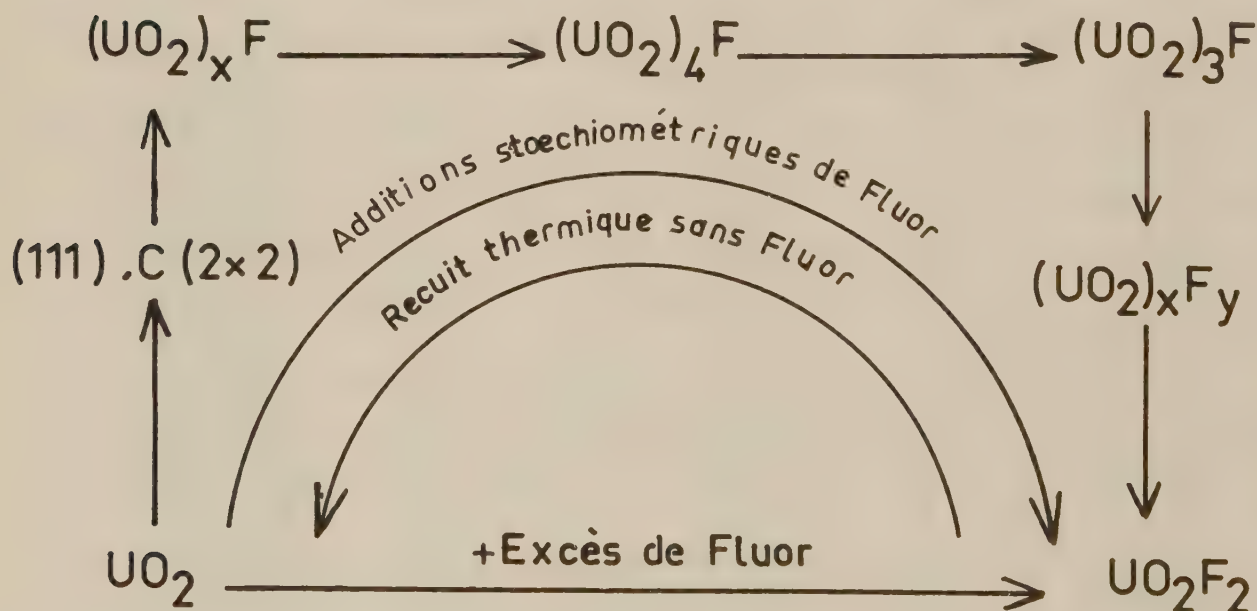


Figure 12 - Phases intermédiaires formées au cours de la fluoration

"in situ" de UO_2 : mécanisme direct et mécanisme en retour.

Leur épaisseur moyenne, 200 Å environ, et leur durée de vie, quelques fractions de seconde à plusieurs minutes voire des heures, donnent une idée de l'étendue de cet interface réactionnel et de sa stabilité.

Il reste maintenant à concevoir un schéma global, une sorte de théorie qui exprime bien le rôle de l'interface réactionnelle dans l'acte élémentaire chimique et donne toute leur importance aux propriétés physiques des solides, à l'intense réactivité physico-chimique des phases d'interface et enfin aux mécanismes réels de la réaction hétérogène, si fins et si complexes soient-ils.

C'est là l'objet de notre tentative dans la troisième et dernière partie de ce travail, tentative qui va tenir compte à la fois de nos résultats et conclusions, mais aussi des travaux expérimentaux et théoriques publiés dans le monde et que nous avons présentés dans la première partie de cette étude.

TROISIEME PARTIE

L'INTERFACE REACTIONNELLE
ET L'ACTE ELEMENTAIRE CHIMIQUE

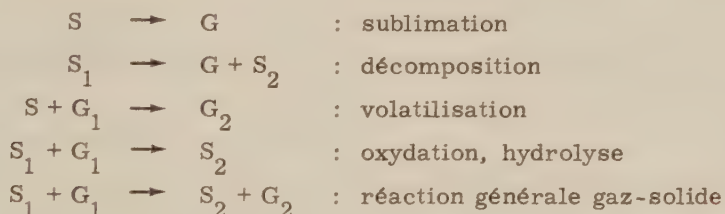
CHAPITRE V

V.1 - L'acte élémentaire en cinétique hétérogène

V.1.1 - Définition

L'acte élémentaire chimique, en cinétique hétérogène, peut être défini comme étant la transformation chimique élémentaire qui résulte de tous les processus intervenant dans l'interaction de deux phases distinctes, sachant que :

- "Transformation élémentaire" : concerne la plus petite quantité de réactif initial, mesurable par moyens physiques ou chimiques, soit un atome ou un agrégat d'atomes.
- "Tous les processus" : signifient notamment : l'activation - la germination - la création et l'avancement de l'interface réactionnel - les effets de diffusion, de passivité, de catalyse, etc...
- "Deux phases distinctes" : peut s'appliquer aussi bien aux transformations allotropiques ($S \rightarrow S_1 + S_2$) qu'aux autres types de réactions, tels que :



A la limite, en radiochimie ou en chimie des éléments de masse moléculaire élevée et dans le cadre de cette définition, si deux constituants d'atomes différents interagissent et conduisent à un autre atome, on parlera là aussi d'acte chimique élémentaire.

Dans le cas étudié de l'action du fluor F_2 sur l'oxyde d'uranium UO_2 , cette transformation peut concerner, comme nous l'avons observé, des quantités moléculaires telles que $(UO_2)_x F$, avec $4 < x < 8$, soit, dans ces conditions ($x = 6$ par exemple) :

a) masse réelle réagissante

$$\frac{6(238 + 32) + 19}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ g} \quad \text{soit}$$

$$m_o = \frac{1\,620 + 19}{6,02 \cdot 10^{23}} \neq 3 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

ou encore $m_o = 3 \cdot 10^{-15} \mu\text{g}$

b) dimensions : au maximum, la valeur du pouvoir séparateur d'un bon microscope électronique, soit

$$a_o = 3\text{-}5 \text{ \AA}$$

De telles quantités de produit de réaction ne sont accessibles actuellement qu'aux mesures physiques de grande précision.

V.1.2 - Etapes de l'acte élémentaire chimique

Comme on vient de l'apprécier, cet acte élémentaire chimique concerne vraiment très peu de réactif. En outre sa durée de réalisation est certainement très brève : 10^{-12} à 10^{-8} seconde environ selon la nature des entités chimiques en présence et les conditions opératoires.

Peut-être les phénomènes sont-ils beaucoup plus intimes dans la réalité, mais nos moyens d'investigations assez rudimentaires, ainsi que l'absence de lois théoriques suffisantes, ne nous permettent pas encore d'analyser tous les processus impliqués dans une réaction chimique hétérogène.

Dans la suite de cet exposé nous ne nous intéresserons pas aux phénomènes de diffusion et d'avancement de l'interface réactionnelle. Toute notre attention sera portée sur les processus qui concourent à la réalisation de l'acte élémentaire chimique. A cet effet on peut distinguer les étapes suivantes :

1 - Phase d'activation préinteractionnelle : Dès ce premier stade, les propriétés physiques du solide ainsi que les conditions opératoires (température et pression, notamment) vont orienter la réaction dans tel ou tel sens.

C'est ainsi que l'énergie thermique va provoquer l'activation des germes potentiels tels que les défauts de stoechiométrie, les perturbations de texture du solide, ses impuretés ... et en même temps une plus grande vibration des atomes du réseau, préparant celui-ci ou éventuelles transformations structurales.

Enfin, l'affinité chimique des deux réactifs et leur structure électronique complèteront l'état des dispositions finales au moment des premiers chocs réactionnels.

2 - Stade des premiers chocs : Cette fois-ci les deux réactifs sont en présence. Au contact de la surface du solide, les molécules gazeuses activées vont se dissocier et initier ainsi les premières interactions de physisorption et de chimisorption (théories des collisions et des complexes activés).

Dans le cas de la fluoration "in situ" des monocristaux de l'oxyde UO_2 par du fluor, F_2 , les premières interactions $\text{UO}_2\text{-F}_2$ s'accompagnent d'une pénétration des atomes de fluor dans les plans inter-feuillets O - U - O, puis à l'intérieur même du réseau de la maille élémentaire pour aboutir à un " UO_2 dilaté", structure observée et non identifiée apparaissant tout de suite après la formation de la phase bidimensionnelle (figure 10 et Planche IV, 2, 3, 4).

3 - Stade de l'interaction entretenue : L'insertion des premiers atomes de fluor dans la maille élémentaire va provoquer diverses activations secondaires et des dislocations du réseau amenant ainsi les chocs suivants à concerner d'autres sites libres. Ce processus se poursuivra jusqu'à atteindre les concentrations de fluor dans la maille élémentaire qui correspondent aux différentes phases intermédiaires consécutives qu'on a déjà mises en évidence. Ainsi formé, l'interface réactionnelle va faire progresser la réaction selon les lois de sa cinétique propre.

En outre, plus une phase intermédiaire est de formation récente, donc de localisation proche de la zone réactionnelle, plus son influence sera grande sur les processus chimiques qui interviennent dans l'avancement de cette zone réactionnelle frontale : propagation de l'énergie d'activation excédentaire, restructuration des divers réseaux des phases formées, retour aux valences les plus stables, etc... Et ainsi, de proche en proche, les premières phases intermédiaires formées, complètement désactivées maintenant, donnent naissance aux premiers microgermes du produit de réaction final, UO_2F_2 .

4 - Fin du cycle - Avancement de la réaction : Schématiquement on a maintenant un véritable "front de réaction" dont les différents états structuraux présentent une énergie libre d'activation, maximum pour les phases de cette zone frontale, en contact immédiat avec le réactif solide non attaqué encore, et minimum pour celles en contact avec les couches de UO_2F_2 déjà formées.

La progression du processus global se poursuit par l'avancement de l'interface réactionnelle grâce à l'arrivée du réactif gazeux, soit directement, soit par diffusion. Les propriétés des solides en présence, très différentes en nature et en grandeur de celles de ces mêmes réactifs au départ, la réactivité particulière de l'interface réactionnelle ainsi que son éventuelle autocatalyse, participant aussi à l'entretien de la réaction et à sa propagation (figure 11).

En conclusion, nous constatons que c'est la répétition infinie de l'acte élémentaire chimique, grâce aux processus de formation et d'avancement de l'interface réactionnelle, qui caractérise le modèle cinétique d'une réaction hétérogène donnée.

V. 2 - Le problème du modèle cinétique

V. 2.1 - Insuffisance des théories actuelles

Dans la première partie de ce travail, Chapitre I, nous avons présenté les différentes théories actuelles qui traitent de la cinétique hétérogène en mettant l'accent sur leurs apports nouveaux et positifs ainsi que sur leurs principales insuffisances.

Nos résultats et observations nous permettent de relever trois insuffisances particulièrement importantes, surtout quand il s'agit de passer d'une étude macroscopique à une analyse microscopique de divers mécanismes intimes :

1°- L'hypothèse d'un solide à homogénéité idéale et de propriétés physiques (porosité, défauts et impuretés, structure électronique, propriétés magnétiques et conductrices ...) constantes en cours de réaction est inexacte. Sa prise en considération dans le cas de mécanismes intimes (germination, interface réactionnelle, catalyse) peut aller même jusqu'à dénaturer les

processus physico-chimiques qui interviennent réellement.

2°- L'importance considérable de l'interface réactionnelle et de ses phases de grande réactivité chimique est souvent mentionnée sur le plan qualitatif mais n'a pas fait encore l'objet des investigations expérimentales et quantitatives nécessaires.

3°- Enfin relier le mécanisme réactionnel aux seuls phénomènes soit de diffusion, soit d'avancement de l'interface réactionnelle, est insuffisant car beaucoup de systèmes hétérogènes, surtout pendant et en fin de réaction, sont le siège de "processus mixtes".

V. 2. 2 - Les principaux paramètres d'un modèle cinétique complet

Dans toute étude cinétique hétérogène, il importe de tenir compte des contributions de toutes les variables en n'oubliant jamais que celles-ci varient considérablement avec le temps et les conditions opératoires. Certaines données physiques peuvent prendre des valeurs, parfois des dizaines de fois supérieures à celles du départ.

Nous allons maintenant préciser toutes ces variables connues laissant le soin à chaque chercheur de décider lesquelles seront négligeables en fonction du système étudié et de la technique expérimentale mise en oeuvre.

Ces variables appartiennent à trois ensembles distincts appelés "PROFILS" pour insister sur leur caractère évolutif lié à l'avancement de la réaction.

A - LE PROFIL STRUCTURAL

Il doit préciser toutes les données, initiales, intermédiaires et finales relatives :

- 1 - A la structure cristalline du solide : réseaux, faces des monocristaux, surface spécifique, granulométrie, degré d'homogénéité, ... En effet l'attaque même du solide par le gaz modifie la structure et la surface de celui-ci et peut, selon le stade de la réaction, accroître ou diminuer cette surface.
- 2 - Aux défauts physiques de l'échantillon, par exemple : dislocations : nature et localisation - impuretés : nature, concentration, localisation, etc... Ces variables peuvent jouer un rôle considérable en matière de catalyse de la réaction, soit pour l'activer, soit pour l'inhiber.
- 3 - Aux propriétés physiques du solide : propriétés magnétiques - conductibilité électrique et thermique - structure électronique (valence perturbée). On sait en effet, depuis ces quelques dernières années, que cette structure électronique intervient dans tous les processus de chimisorption notamment, et que telle ou telle valence perturbée peut favoriser la formation de telle phase intermédiaire correspondant à telle ou telle valence de l'élément chimique principal.

B - LE PROFIL ENERGETIQUE

Comme nous l'avons signalé, c'est le profil énergétique qui intervient, après l'effet du profil structural, pour activer les réactifs et initier ainsi la réaction. Ce profil doit claire-

ment indiquer les énergies mises en jeu, leurs natures, leurs grandeurs et le sens de leurs influences sur la vitesse de réaction.

C'est ainsi que l'effet d'une montée en température ne sera pas de même sens que celui de l'énergie libre de formation des premiers germes ou celui de la surtempérature d'une réaction parasite.

On distinguera :

- 4 - Energie thermique d'activation préinteractionnelle. C'est celle qui est fournie extérieurement à tout le système échantillon-gaz-nacelle de réaction, pour se placer à la température de réaction voulue. Sa détermination ne présente pas de difficultés particulières, la connaissance du profil structural donnant des indications utiles pour le choix des thermocouples de mesure et leur emplacement.
- 5 - Energies de réaction. Souvent on a affaire à plusieurs types d'énergie. A l'énergie de réaction principale qu'on peut calculer à partir des données thermodynamiques il faut ajouter les énergies partielles correspondant aux différents processus qui interviennent en cours de réaction : dissociation des molécules gazeuses - adsorption - germination - restructuration des réseaux cristallins - impuretés et catalyse - diffusion de matière et de chaleur - réactions parasites, etc...

C - LE PROFIL CHIMIQUE

On retrouvera dans ce profil les variables relatives à la variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration des réactifs (pression du gaz), de la nature et de l'épaisseur de la couche de produit de réaction et de divers autres paramètres comme la cinétique de germination et l'effet catalytique.

- 6 - Influence de la concentration des réactifs. La masse du réactif solide comme la pression partielle du gaz réactif ont une influence fondamentale sur la constante de réaction. Cette influence est variable selon le stade de la réaction : période d'incubation - milieu de réaction - fin de réaction. Elle variera également avec les changements de composition, du gaz par exemple, suite à des phénomènes de dissociation thermique ou d'interdiffusion avec des produits de réaction gazeux.
- 7 - Réaction limitée par les phénomènes de diffusion. Il s'agira de préciser le type de diffusion en cours de réaction (diffusion unilatérale, mutuelle, interdiffusion), son intensité et son caractère (régime diffusionnel seul ou régime mixte).
- 8 - Réaction limitée par l'avancement de l'interface réactionnelle. Une fois établie son existence, il importe de définir la nature physico-chimique de cette interface réactionnelle, son étendue et sa cinétique propre de propagation.

Comme nous l'avons signalé, c'est presque toujours un régime mixte de diffusion et d'interface qui régit les systèmes hétérogènes. Et c'est bien l'avancement de cette interface réactionnelle qui caractérise la cinétique globale d'une réaction hétérogène donnée.

Cette interface évolue, en réalité, dans deux directions :

- au niveau de la "zone réactionnelle frontale" aux dépens du réactif solide n'ayant pas encore réagi et

- au niveau de la "zone arrière de désactivation", cette fois-ci aux dépens de ses propres constituants pour conduire, par une sorte d'auto-destruction, au produit final de la réaction, dans notre cas UO_2F_2 .

- 9 - Influence du type de germination. La formation des germes et leur accumulation est une condition sine qua non pour l'avancement d'une réaction hétérogène. Aussi est-il primordial de déterminer le type de germination : germination par points dans la masse, par points en surface, en chaînes ramifiées, etc..., et le cas échéant sa cinétique propre. Précisons que la germination due à une cause chimique ne se produit pas toujours dans la masse tridimensionnelle, mais le plus souvent à la surface du solide ou à la limite du front solide - zone réactionnelle.

On sait en outre que la germination physique est favorisée par la présence de substances condensées ou de défauts dans le cristal tels que lacunes, atomes interstitiels, impuretés, dislocations, ... La présence de ces sites potentiels ou nucléus réduit considérablement la différence d'énergie libre nécessaire à la formation des germes.

- 10 - Influences annexes. Signalons entre autres, les processus qui accompagnent une réaction chimique solide-solide. C'est le cas des zones voisines des défauts physiques signalés et qui ont par conséquent une grande réactivité chimique. C'est aussi le cas, au niveau de l'interface réactionnelle, des premières phases intermédiaires formées qui se désactivent et donnent naissance au produit de réaction solide.

Signalons à propos de ce mécanisme, les travaux de KEMMLER-SACK (Tübingen, 1966) [46] qui ont abouti à la préparation de divers oxyfluorures intermédiaires type UO_xF_y et notamment $(\text{UO}_2)_4\text{F}$, à partir d'un mélange de solides $\text{UF}_4 + \text{UO}_2$ et UO_3 (ou U_3O_8), le tout porté à 400-500°C sous vide.

La mise en évidence d'une "valence perturbée" variant de U^{4+} à U^{5+} confirme le caractère particulier d'un tel mécanisme fort mal connu encore.

Enfin il arrive que les zones réactionnelles d'interface soient le siège d'un effet catalytique important, effet probablement en relation directe avec l'intense réactivité chimique des phases solides en présence et les perturbations de réseau, de valence et de structure électronique que nous avons déjà signalées.

V. 2. 3 - Hypothèse du "processus à n états intermédiaires en interaction permanente"

Dans le cas de l'interaction solide-gaz, $\text{UO}_2\text{-F}_2$, nous avons pu observer un grand nombre de structures intermédiaires, constituées par des oxyfluorures de plus en plus riches en fluor jusqu'au stade final de la réaction, UO_2F_2 , qui est, lui, stable.

Il importe de remarquer aussi que, compte tenu du grand nombre de ces états intermédiaires et de la brièveté relative de leur durée de vie, nous n'avons pu observer, en fait, et photographier que les diagrammes des phases les plus stables et qui appartiennent au mécanisme le plus reproductible.

C'est dire que dans une vision globale du phénomène, il ne faut pas hésiter à voir le mécanisme se décomposer en une infinité d'états intermédiaires. Ainsi, pour une maille élé-

mentaire de UO_2 donnée, le processus comportera en début de réaction, un atome de fluor pour $N = 6, 02, 10^{23}$ atomes d'uranium et d'oxygène, puis 2, 3, 4, 5 ... n, n + 1, ... N atomes de F_2 , auquel cas on aura alors formé les premiers germes de UO_2F_2 .

Tous ces états intermédiaires sont en interaction permanente parce qu'ils appartiennent à des structures instables constituant elles-mêmes le front réactionnel, de mobilité et de réactivité chimique variables.

La preuve expérimentale de leur existence est constituée par l'apparition de la période d'incubation en thermogravimétrie et par les nombreux diagrammes, identifiés ou non, obtenus en diffraction électronique.

Les distorsions et les restructurations successives qui accompagnent le passage d'une phase de réseau donné aux phases suivantes, permettent, grâce à cette infinité d'actes élémentaires chimiques, de former la structure finale du produit de réaction. Dans le cas du système que nous avons étudié, cette évolution correspond au passage de UO_2 , cubique à faces centrées en uranium avec $a = 5,469 \text{ \AA}$ à UO_2F_2 de maille rhomboédrique avec $a' = 5,764 \text{ \AA}$.

Cette "interaction permanente" s'explique aussi par le fait que plus le noyau de la future molécule-gramme de UO_2F_2 se développe et progresse en passant par les différentes phases intermédiaires de plus en plus riches en fluor, plus l'action du champ électrique créé par les autres molécules déjà formées s'intensifie. Selon la théorie des forces de VAN-DER-WAALS, cette influence est inversement proportionnelle à la puissance sixième de la distance entre les molécules.

Enfin l'existence de cette "interaction permanente" est mise en évidence par le fait que l'interface réactionnelle, n'est pas détruite lors des tests d'interruption de la réaction. On peut admettre dans ces conditions que les différentes phases solides du système $[\text{UO}_2 - (\text{UO}_2)_x \text{F}_y - \text{UO}_2\text{F}_2]$ ne présentent pas le même état d'activation et de réactivité aussi bien en cours qu'en fin de mécanisme.

Toutes ces phases subissent une évolution continue de leurs propriétés physico-chimiques (structure cristalline et électronique, réactivité ...), évolution dont l'intensité et le sens résultent des interactions mises en jeu.

V. 3 - Pour un modèle cinétique à triple profil

En conclusion nous constatons que l'acte élémentaire chimique est la résultante d'un processus à n état intermédiaires en interaction permanente.

Cette interaction implique des transformations et des variations à trois niveaux :

- le profil structural,
- le profil énergétique,
- le profil chimique.

Seule l'investigation des dix paramètres que comportent ces trois profils permet une analyse exacte de la cinétique d'une réaction hétérogène donnée. Il est possible de simplifier, voire négliger, certains d'entre eux quand il s'agit d'une étude à l'échelle macroscopique. En revanche il serait erroné de tirer des conclusions significatives dans le cas d'une étude des

mécanismes réactionnels intimes si les techniques mises en oeuvre ne permettent pas une approche détaillée et systématique de l'influence de chacun de ces dix paramètres.

Il est vrai, comme l'ont montré plusieurs auteurs, qu'on aboutit dans ces conditions à des modèles mathématiques très complexes et difficiles à résoudre. Or, nous venons de constater que tout progrès dans ce domaine de la Chimie est à ce prix.

Aussi allons-nous, à partir de développements théoriques proposés par divers auteurs, essayer de suggérer une expression mathématique conforme au "modèle à triple profil" que nous préconisons. Pour certaines fonctions, nous nous contenterons d'une simple représentation qualitative, les études consacrées à chaque paramètre pris isolément étant pratiquement inexistantes.

V. 3.1 - Contribution du profil structural

Jusqu'à ces dernières années, cette contribution des propriétés du solide était représentée essentiellement par la valeur de la surface spécifique. On sait maintenant combien c'est insuffisant, d'autant plus que cette même surface spécifique peut varier considérablement avec l'avancement de la réaction.

Grâce aux travaux de MAMPEL, ANDERSON, LABATON, DELMON, TAMMAN, JANDER et BUDNIKOV, GINSTLING et YUDIN, on sait qu'on a, pour des grains sphériques de porosité nulle au départ mais qui, en cours de réaction où les produits formés sont gazeux, acquièrent une certaine porosité :

$$K = K_i \frac{3}{r_{oi} D_i} \sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{p.n}}\right)^2} = K_i S_i$$

avec

K_i	constante de vitesse interfaciale du constituant i ($g/cm^2 \cdot sec$)
r_{oi}, D_i	le rayon et la densité du grain i
D_{app}	densité apparente des grains i
$D_{p.n}$	densité des grains i, à porosité nulle
S_i	surface spécifique du grain i en cours de réaction

Supposons connues les fonctions de variation de la constante de vitesse interfaciale K_i avec chacun des paramètres que comporte le profil structural (P.S.). Soient ces fonctions : i, j, k, l, m, n... telles que :

- i = contribution de la porosité du solide en cours de réaction
- j = contribution des paramètres de la maille cristalline
- k = contribution du facteur d'hétérogénéité
- l = contribution des dislocations (nature, localisation, influence)
- m = contribution des impuretés (nature, localisation, influence)
- n = contribution de la structure électronique (valence, propriétés magnétiques, conductibilité, ...).

Cette liste n'est pas limitative. Au fur et à mesure que les moyens d'investigation se perfectionnent on peut être amené à préciser l'influence d'autres phénomènes particuliers relatifs aux propriétés de l'état solide.

Quand, pour un réactif solide donné, on sera en mesure de connaître les lois de variation de ces fonctions i, j, k, l, m, n , il sera possible de traduire leurs influences sur la vitesse de réaction en "équivalents de surface spécifique initiale" (E. S. S. I.).

Si S_0 est la surface spécifique du solide au départ, on aura pour l'influence de chaque facteur une surface équivalente égale à $i.S_0, j.S_0, \dots m.S_0, n.S_0$ et on aura à tout instant t , un profil structural global exprimé en "équivalents de surface spécifique initiale" de valeur égale à :

$$S_t = S_0 [1 \pm (s_i + s_j + s_k + \dots + s_n)]$$

avec :

- S_t surface spécifique intégrée, égale à la résultante des effets des différents paramètres structuraux exprimés en " s " fois la surface spécifique initiale S_0 .
- s facteur d'équivalence déduit de la loi de variation de K_i avec chacun des paramètres
- $\pm$ avec le signe "+" (plus) quand les contributions sont positives (accélération de la réaction) ; avec le signe "-" (moins) dans les cas contraires (effet inhibiteur)
- $s_i, s_j \dots s_n$ sont les contributions en "équivalents de surface spécifique initiale" respectivement des paramètres i (porosité), j (maille du réseau, ... n (structure électronique).

- Exemples :

1 - Soit la transformation hétérogène d'un solide de surface spécifique $S_0 = 1,50 \text{ m}^2/\text{g}$. Supposons qu'en cours de réaction toutes ses propriétés physiques restent constantes et sans effet particulier sur la constante K_i à l'exception

a) de la porosité " i " qui prend une valeur double de celle du départ

$$s_i = 2 \times S_0 \quad \text{avec } s = + 2$$

b) de l'effet inhibiteur des impuretés qui se traduit par une diminution de réactivité de 10 % soit

$$s_m = 0,1 \cdot S_0 \text{ en équivalents de surface spécifique initiale } S_0, \text{ avec } s_m = - 0,1$$

On aura, au bilan, sachant que $(K = K_i \cdot S_i$

$$\begin{aligned} S_t &= S_0 (1 + s_i - s_m) \quad \text{soit} \\ S_t &= S_0 (1 + 2 - 0,1) = S_0 (3 - 0,1) = 2,9 S_0 \\ S_t &= 2,9 \cdot S_0 \end{aligned}$$

La surface spécifique réelle est maintenant égale à 2,90 % de sa valeur initiale, soit une augmentation équivalente relative de 190 %, ou encore :

$$\begin{aligned} \Delta S_0 &= S_t - S_0 = (2,9 - 1) \cdot 1,50 \text{ m}^2/\text{g} \quad \text{soit} \\ \Delta S_0 &= \frac{190 \times 1,50}{100} = \underline{\underline{2,85 \text{ m}^2/\text{g}}} \end{aligned}$$

2 - Application à l'équation de YUDIN [18] :

Cette équation établit l'influence de la taille des grains sphériques (s_j) et de leur densité sur la constante de vitesse :

$$K = K_i \frac{3}{r_{oi} D_i} \sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{p.n}}\right)^2}$$

Sachant que $K = K_i \cdot S_i$ on aura :

$$S_i = S_o (1 + s_i - s_j) \quad \text{avec}$$

$$S_i = \frac{3}{r_{oi} D_i} \sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{p.n}}\right)^2} \quad \text{soit}$$

$$K = K_i \cdot S_o (1 + s_i - s_j) = K_i \frac{3}{r_{oi} D_i} \sqrt[3]{\left(\frac{D_{app}}{D_{p.n}}\right)^2}$$

Connaissant certains paramètres, on peut calculer les autres.

Ce moyen de mesure indirecte des influences réelles des propriétés du solide est assez efficace. En exprimant ces effets en "équivalents de surface spécifique initiale" on tient mieux compte des possibilités expérimentales actuelles puisqu'il est toujours possible de tracer les courbes :

$$K = f(S_o) \quad \text{et} \quad K = g_i(i), g_j(j) \dots g_n(n),$$

chaque paramètre étant étudié isolément.

V. 3. 2 - Contribution du Profil Énergétique (figure 13)

Ce profil énergétique est une certaine fonction résultante des processus d'activation, de germination, d'avancement de l'interface réactionnelle et de catalyse (figure 13).

Au stade initial, le système est à la température ambiante. Au stade préinteractionnel, l'activation thermique porte, gaz solide et tube de réaction à la température de réaction. Les différentes molécules sont alors animées d'une agitation thermique intense. A la phase suivante, c'est le début de la germination et de la formation de l'interface réactionnelle. Ensuite c'est le stade important de l'avancement de la réaction. Enfin c'est la désactivation des produits formés et l'établissement d'un nouvel équilibre global différent de celui de départ.

Soient E_a , E_g , E_{ir} et E_{cat} , les énergies respectivement d'activation, de germination, d'avancement de l'interface réactionnelle et de catalyse, impliquées dans une telle réaction chimique. On peut écrire :

$$K = f(E_a, E_g, E_{ir}, E_{at})$$

Ces fonctions n'ont pas encore fait l'objet d'études précises, consacrées aux lois de variation de chacune d'elles.

Mais à titre d'exemple, B. DELMON dans sa récente "introduction à la cinétique hétérogène" [47], présente différentes approches mathématiques des phénomènes de germination.

Ainsi dans le cas d'une germination instantanée, le volume total $V_{(t)}$ des germes formés à l'instant t est donné par :

$$V_{(t)} = G_o \cdot v_g(t, t_1) \quad (1)$$

Dans les autres cas on aura :

$$V_{(t)} = \int_{t_1}^t \left(\frac{dG}{dt} \right)_{\theta} v_g(t, \theta) d\theta \quad (2)$$

avec :

$\left(\frac{dG}{dt} \right)_{\theta} v_g(t, \theta) d\theta$ la somme des volumes des germes nés entre les instants θ et $\theta + d\theta$
 $V_{(t)}$ la somme de toutes ces quantités quand θ varie de t_1 temps de fin de période de latence, et à t

En outre le volume $v_g(t, \theta)$, à l'instant t d'un germe né à l'instant θ est de la forme :

$$v_g(t, \theta) = \varphi_f K_i^p (t - \theta)^p$$

dans laquelle :

φ_f facteur de forme du germe

p 1, 2 ou 3 suivant que la croissance du germe est mono, bi ou tridimensionnelle.

Comme on a :

$$\left(\frac{dG}{dt} \right)_{\theta} = 0 \quad \text{pour } \theta < t_1$$

et

$$\left(\frac{dG}{dt} \right)_{\theta} = \text{Cte } (\theta - t_1)^q \quad \text{pour } \theta > t_1$$

l'équation (2) donne alors :

$$V_{(t)} = \text{Cte } (t - t_1)^{p+q+1}$$

sachant que :

$q = -1$ pour la germination instantanée

$q = 0$ pour la germination à vitesse constante

$q = q_g$ pour la germination suivant une loi puissance

Il reste encore à étudier les problèmes liés à l'activation de surface, à l'avancement de l'interface réactionnelle et à l'effet catalytique existant en cours de réaction. Ce n'est qu'une fois établies les lois de variations de ces paramètres que l'expression globale du profil énergétique pourra être intégrée dans l'équation cinétique générale.

$$K = K_i \cdot S_i$$

Figure 13 - Profil énergétique en fonction de l'avancement de la réaction

- a : Activation thermique lors de la phase préinteractionnelle
- b : Phase des premiers chocs : début de germination
- c : Formation de l'interface réactionnelle
- d : Progression de l'interface réactionnelle et avancement de la réaction hétérogène
- e : Dernière étape de la réaction : La nouvelle phase solide forme une épaisse couche de diffusion

Le Profil Energétique

- E_t = Energie totale de réaction
- E_{in} = Energie d'avancement de l'interface réactionnelle
- E_s = Energie résiduelle des phases solides de diffusion
- E_g = Energie résiduelle des gaz de réaction

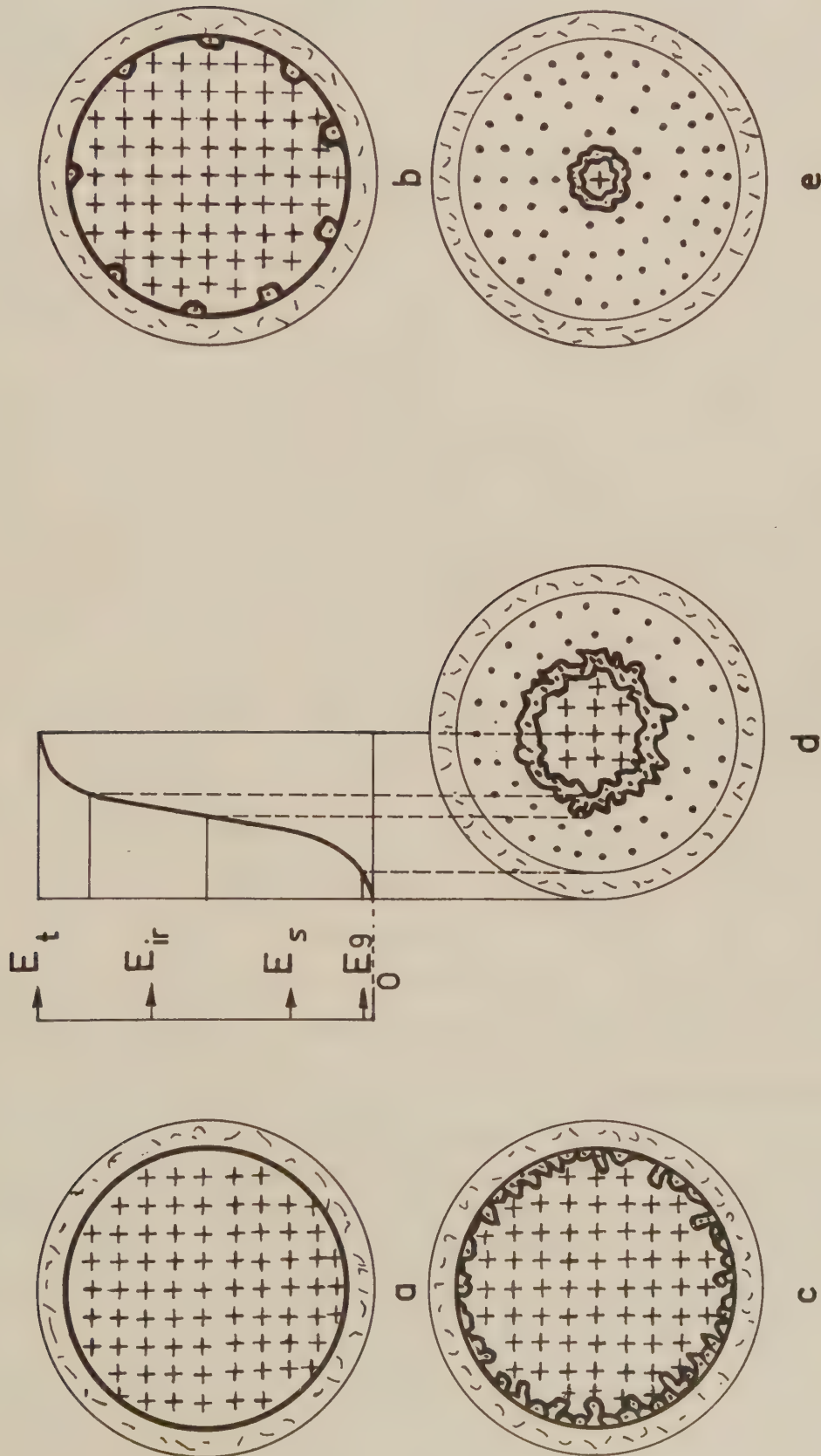
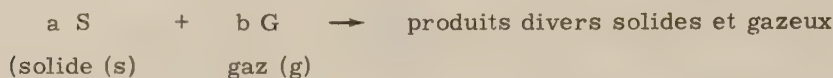


Figure 13 - Profil Energétique en fonction de l'avancement de la réaction.

V. 3.3 - Contribution du profil chimique

En l'absence d'études consacrées séparément à chacun des paramètres du profil chimique tels qu'ils sont définis au paragraphe 2.2.C de ce Chapitre V, c'est encore l'approche théorique de ISHIDA et WEN [23] [32] qui traduit mieux les phénomènes étudiés (figures 1 et 2 paragraphe I. 2. 2. 4).

Ainsi pour la réaction générale :



on peut écrire :

$$\epsilon \frac{\partial C_g}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eg} \nabla C_g) - \alpha_g \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = - \alpha_s \quad (2)$$

avec :

$$a \cdot \alpha_g = b \cdot \alpha_s$$

a , b	les coefficients stoechiométriques
α_g, α_s	taux de réaction du gaz G et du solide S
D_{eg}	diffusivité effective du gaz dans la couche poreuse
C_g	concentration molaire du réactif gazeux
ϵ	porosité des grains
C_s	concentration molaire du réactif solide

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{array}{ll} D_{sg} \nabla C_g = K_{mg} (C_{go} - C_g) & \text{à la surface du solide} \\ \nabla C_g = 0 & \text{au centre du solide} \\ C_s = C_{so} & \text{au temps } t = 0 \end{array}$$

Le profil chimique, "P.C.", serait alors la fonction H (P.C.) qui représente les variations de la valeur de la constante de vitesse K en fonction des paramètres qui constituent ce profil, tels qu'ils ont été définis au paragraphe V. 2. 2. A chaque acte élémentaire chimique au cours duquel une certaine quantité de réactif dm (quantum de matière) aura été transformée, le profil chimique H (P.C.) aura subi une variation correspondante.

La fin de réaction correspond à la transformation chimique de toute la prise d'essai m_o sous l'effet des trois profils : structural (P.S.), énergétique (P.E. et chimique (P.C.)

Pour le seul profil chimique on peut donc écrire :

$$K = f [H (P.C.)] = \int_0^{m_o} H (P.C.) dm$$

Dans le cas du modèle de ISCHIDA et WEN [23], cette fonction $H(P.C.)$ du profil chimique s'écrit :

$$H(P.C.) = \frac{\partial C_s}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial C_g}{\partial t}$$

V.4 - Conclusion

L'interface réactionnelle paraît donc jouer un rôle fondamental dans l'acte élémentaire chimique. Ses propriétés n'étant pas identiques en tous ses points, sa réactivité peut varier, en particulier suivant les différentes orientations qu'il présente par rapport aux axes cristallins du solide et suivant la nature et la localisation des défauts physiques : lacunes, atomes interstitiels, impuretés, dislocations

L'avancement de la réaction résultant de la répétition infinie de l'acte élémentaire chimique et de l'avancement de l'interface réactionnelle peut s'exprimer en fonction de trois ensembles distincts, les trois profils : structural, énergétique et chimique. Ceux-ci représentent les résultantes des variations de la valeur de la constante de vitesse en fonction de divers paramètres relatifs aux propriétés physiques des réactifs en présence et aux échanges d'énergie et de matière qui accompagnent la réaction.

L'idée d'un "modèle cinétique à triple profil" permet un regroupement logique des effets des différents paramètres et une expression mathématique globale ramenée aux seules variations de surface spécifique, d'énergie thermique et de concentration des réactifs. L'extension de la notion d' "équivalent de surface spécifique initiale" aux influences énergétiques et chimiques pourrait faciliter l'expression mathématique de chacun de ces profils.

Enfin, on peut envisager une expression mathématique simple de la constante de vitesse K en fonction des variations de ces trois profils $P.S.$, $P.E.$, $P.C.$ en intégrant leur effet global sur chaque "quantum de matière" concerné par l'acte chimique élémentaire entre m_0 et 0 , le poids de l'échantillon en début et fin de réaction, soit

$$K = \iiint F(P.S.), G(P.E.), H(P.C.)$$

ou encore :

$$K = \int_0^{m_0} F(P.S.) dm + \int_0^{m_0} G(P.E.) dm + \int_0^{m_0} H(P.C.) dm$$

avec

dm le "quantum de matière" transformé en un acte chimique élémentaire

m_0 masse initiale de l'échantillon solide

$F(P.S.)$ fonction de variation du profil structural au cours de l'acte élémentaire chimique

$G(P.E.)$ fonction de variation du profil énergétique pour la réalisation du même acte élémentaire

$H(P.C.)$ fonction de variation du profil chimique correspondant à l'acte chimique élémentaire.

CONCLUSIONS GENERALES

Dans le cadre de ce travail consacré à la fluoration de l'oxyde d'uranium UO_2 , nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à l'étude de l'interface réactionnelle en cinétique hétérogène. A cet effet nous avons retenu quatre objectifs :

- 1 - établir l'existence de l'interface réactionnelle,
- 2 - déterminer sa nature physico-chimique,
- 3 - montrer son rôle et son importance dans les processus qui accompagnent l'acte élémentaire chimique,
- 4 - enfin rechercher un modèle de représentation mathématique de ce type de réaction hétérogène, conforme à toutes les influences des phénomènes intimes qui interviennent.

Malgré les nombreuses difficultés rencontrées, notamment les propriétés explosives, corrosives et toxiques du fluor et du pentafluorure de brome employés, les appareils fragiles et coûteux nécessaires, les quantités infimes de produits obtenus et le problème de leur identification, la finesse et la complexité des phénomènes impliqués, etc..., malgré toutes ces difficultés nous avons réussi à obtenir des résultats nouveaux et spécifiques de l'interface réactionnelle.

Toutefois, il ne nous a pas été possible d'effectuer des mesures quantitatives si bien que le modèle cinétique que nous préconisons découle essentiellement des observations faites et des résultats qualitatifs obtenus.

- Existence de l'interface réactionnelle (figures 3, 4, 9, Planche III)

Par thermogravimétrie comme par absorption volumétrique, nous avons bien mis en évidence l'existence d'une période d'incubation et de phases intermédiaires de plus en plus riches en fluor mais de composition stoechiométrique inférieure à celle de l'oxyfluorure final, UO_2F_2 .

En outre la fluoration "in situ" de monocristaux de UO_2 , dans un diffracteur à électrons rapides, nous a permis d' "observer" expérimentalement la formation et l'évolution de cet interface réactionnelle.

- Sa nature physico-chimique (Figure 9, Planches III et IV)

Grâce aux mesures précises par absorption volumétrique ainsi qu'à la mise en évidence et à l'identification des structures intermédiaires par diffraction électronique, l'interface réactionnelle dans le cas de la fluoration de l'oxyde UO_2 , est maintenant bien établi.

Entre les phases limites UO_2 et UO_2F_2 , solides, cette interface est constituée par les structures intermédiaires suivantes notées dans l'ordre de formation, donc d'enrichissement en fluor :

- UO_2 produit de départ : cubique à faces centrées C. F. C. en uranium, type fluorine CaF_2 avec $a = 5,469 \text{ \AA}$
- $\text{UO}_2(111), \text{C}(2 \times 2)$ structure bidimensionnelle
- $(\text{UO}_2)_8\text{F}$ mise en évidence par diffraction
- $(\text{UO}_2)_6\text{F}$ mise en évidence par absorption volumétrique
- $(\text{UO}_2)_x\text{F}$ avec $4 < x < 8$: par diffraction électronique
- $(\text{UO}_2)_4\text{F}$ mise en évidence par diffraction et absorption : structure cubique, $a = 4,59 \text{ \AA}$
- $(\text{UO}_2)_4\text{F}$ quadratique : "structure de mécanisme"
- $(\text{UO}_2)_3\text{F}$ par diffraction : structure hexagonale,
 $a = 7,05 \text{ \AA}$ $c = 7,32 \text{ \AA}$
- $(\text{UO}_2)_2\text{F}$ structure mise en évidence par absorption : système cristallin et paramètres non identifiés
- $(\text{UO}_2)_x\text{F}_y$ avec $x = y < 2$ par diffraction
- UO_2F mise en évidence par diffraction et absorption : système cristallin et paramètres non identifiés
- UO_2F_2 produit final : Maille rhomboédrique, $a = 5,764 \text{ \AA}$ avec $\text{U-O} = 1,91 \text{ \AA}$ et $\text{U-F} = 2,48 \text{ \AA}$.

L'interface réactionnelle apparaît donc comme une suite continue de phases intermédiaires de composition stoechiométrique bien définie et d'existence plus stable au fur et à mesure qu'on approche de la structure du produit final de réaction. Diverses "structures de mécanisme", de durée de vie trop brève, permettent de passer d'une phase intermédiaire à l'autre quels que soient leurs systèmes cristallins.

- Son importance dans la réalisation de l'acte élémentaire chimique (figures 10, 11, 12 et Planche III)

Comme nous l'avons constaté expérimentalement, l'interface réactionnelle est constamment présent, même quand la cinétique globale de réaction est dite "contrôlée par les seuls phénomènes de diffusion".

Par ses mécanismes de formation et d'évolution, l'interface réactionnelle réalise la transformation chimique d'une infinité de "quantums de matière" ou actes élémentaires chimiques. La répétition, un grand nombre de fois, de cet acte élémentaire, aboutit à l'apparition

des phases intermédiaires observées.

Dans ces conditions on peut proposer, en cinétique hétérogène, l'hypothèse de l'avancement de la réaction par un "processus à n états intermédiaires en interaction permanente".

Enfin notons que c'est au niveau de la zone frontale de cette interface qu'a lieu l'attaque du réactif initial pendant que la restructuration et la désactivation des premières phases formées conduisent au produit final de la réaction.

- Le problème du modèle cinétique (figures 1, 2, 13 et Planches I, II)

Dans les cas d'études à l'échelle microscopique de phénomènes intimes et complexes, les modèles cinétiques dits "homogène" et d' "attaque uniforme à surface sphérique continuellement décroissante" nous semblent peu appropriés pour une approche efficace de tous les processus physico-chimiques qui interviennent.

Toutefois les modèles récents développés par YUDIN, DELMON, ISHIDA et WEN, rendent mieux compte de l'influence considérable sur la valeur de la constante de vitesse, des propriétés physiques du solide.

En ce qui nous concerne, nous préconisons l'introduction, dans tout modèle cinétique, de trois profils distincts : le "profil structural", le "profil énergétique" et le "profil chimique", tels que nous les avons définis.

Pour l'instant, l'absence d'une théorie générale de la réactivité de l'état solide ainsi que le peu de résultats expérimentaux disponibles sur les différents aspects de la cinétique chimique hétérogène ne nous permettent pas d'explicitier les fonctions variables de chacun de ces trois profils.

Comme de nombreux auteurs nous estimons que seules des études consacrées à chaque aspect du problème pris isolément ainsi que la mise au point de techniques nouvelles permettant des déterminations directes des grandeurs étudiées, seules donc des investigations dans ce sens entraîneront pour la réaction chimique hétérogène des développements efficaces et fructueux.

ANNEXE I

ETUDE EN THERMOBALANCE

I - Introduction

Cette technique est actuellement largement répandue pour les études de cinétique chimique hétérogène : oxydation - grillage - décomposition sous atmosphère contrôlée

Son principe est le suivant : l'échantillon solide à étudier est placé dans une nacelle reliée au fléau d'une balance de précision. La réaction a lieu à l'intérieur d'un tube réacteur chauffé extérieurement par un four annulaire. En cours de réaction les variations de poids de l'échantillon sont enregistrées directement grâce à un système de rééquilibrage électromagnétique et d'enregistrement potentiométrique [3].

Le diagramme thermogravimétrique ainsi obtenu permet une analyse globale de la cinétique de réaction (figure 3).

II - L'appareillage

L'étude de la fluoration de l'oxyde d'uranium UO_2 par le pentafluorure de brome BrF_5 par thermogravimétrie est délicate et dangereuse.

Elle fait intervenir une thermobalance et des annexes d'enregistrement pour les variations de poids de l'échantillon, un circuit approprié pour la vaporisation du BrF_5 liquide et son passage jusqu'au tube réacteur, enfin divers circuits soit pour le gaz de dilution et de contre-courant, soit pour l'évacuation des gaz de réaction (figure 14).

II.1 - La thermobalance (figures 14, 15)

Nous avons utilisé une thermobalance "UGINE - EYRAUD" , type B.60, sensible au 0,1 mg. Elle comporte essentiellement un tube réacteur dans lequel se déplace la nacelle contenant l'échantillon (figures 14 et 15). Un dispositif étanche, muni d'un étranglement dans lequel vient prendre place une pièce cylindrique en monel ou en téflon, percée d'un trou de 0,4 mm de diamètre, assure la protection de la balance.

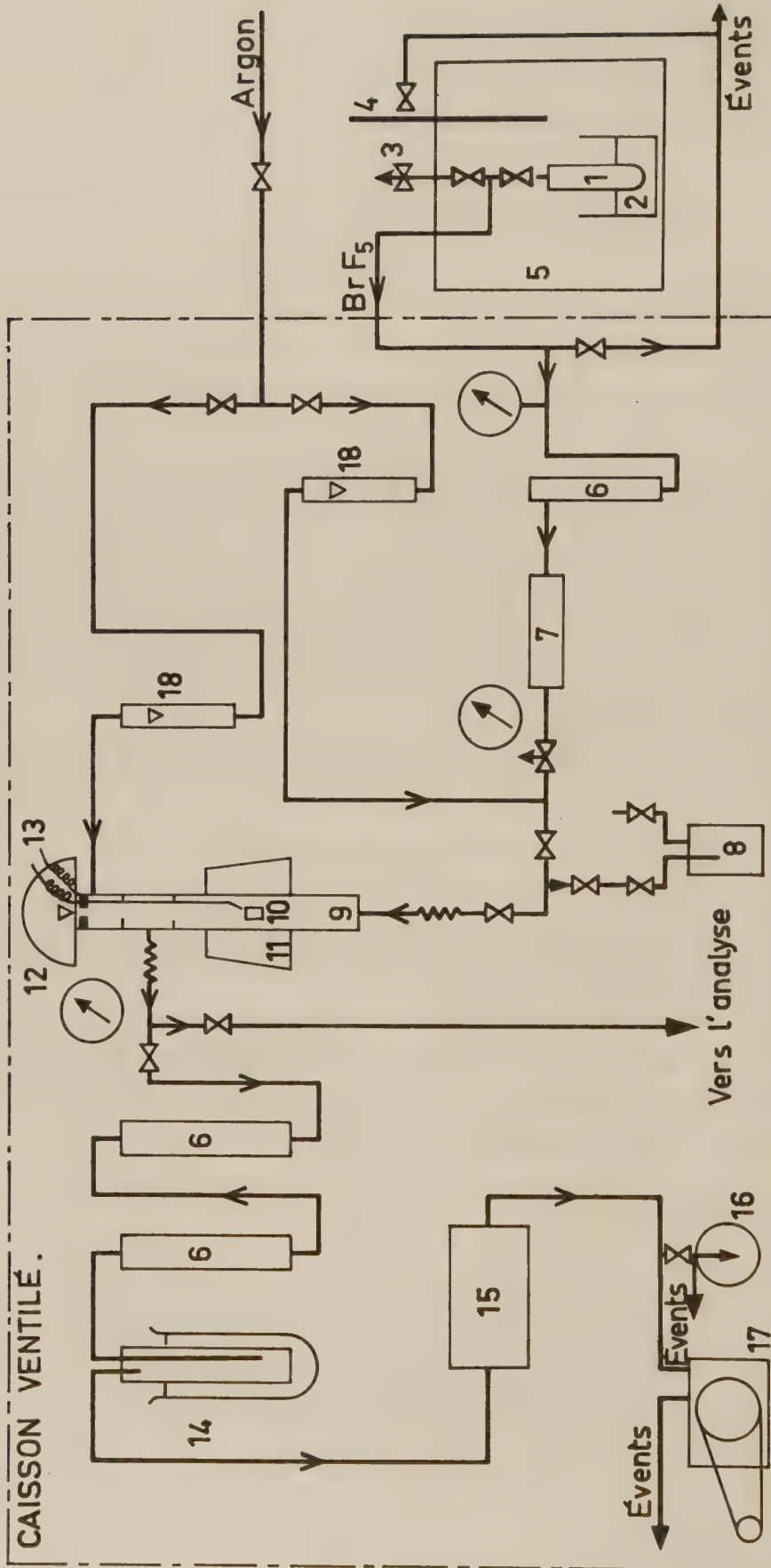


Fig. 14 - ENSEMBLE "INACTIF" : SCHEMA GENERAL

- | | | | | |
|------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 1 - Bouteille de Br F ₅ | 5 - Etuve à 70 °C | 9 - Tube réacteur | 13 - Thermocouple | 17 - Pompe à vide |
| 2 - Pot à chaux sodée | 6 - Colonne à NaF | 10 - Nacelle | 14 - Piège froid | 18 - Rotamètre |
| 3 - Vanne de télécommande | 7 - Microdébitmètre | 11 - Four | 15 - Volume tampon | X - Vanne d'arrêt |
| 4 - Thermomètre | 8 - Pot de transfert | 12 - Thermobalance | 16 - Aspirateur | ⊙ - Manomètre |

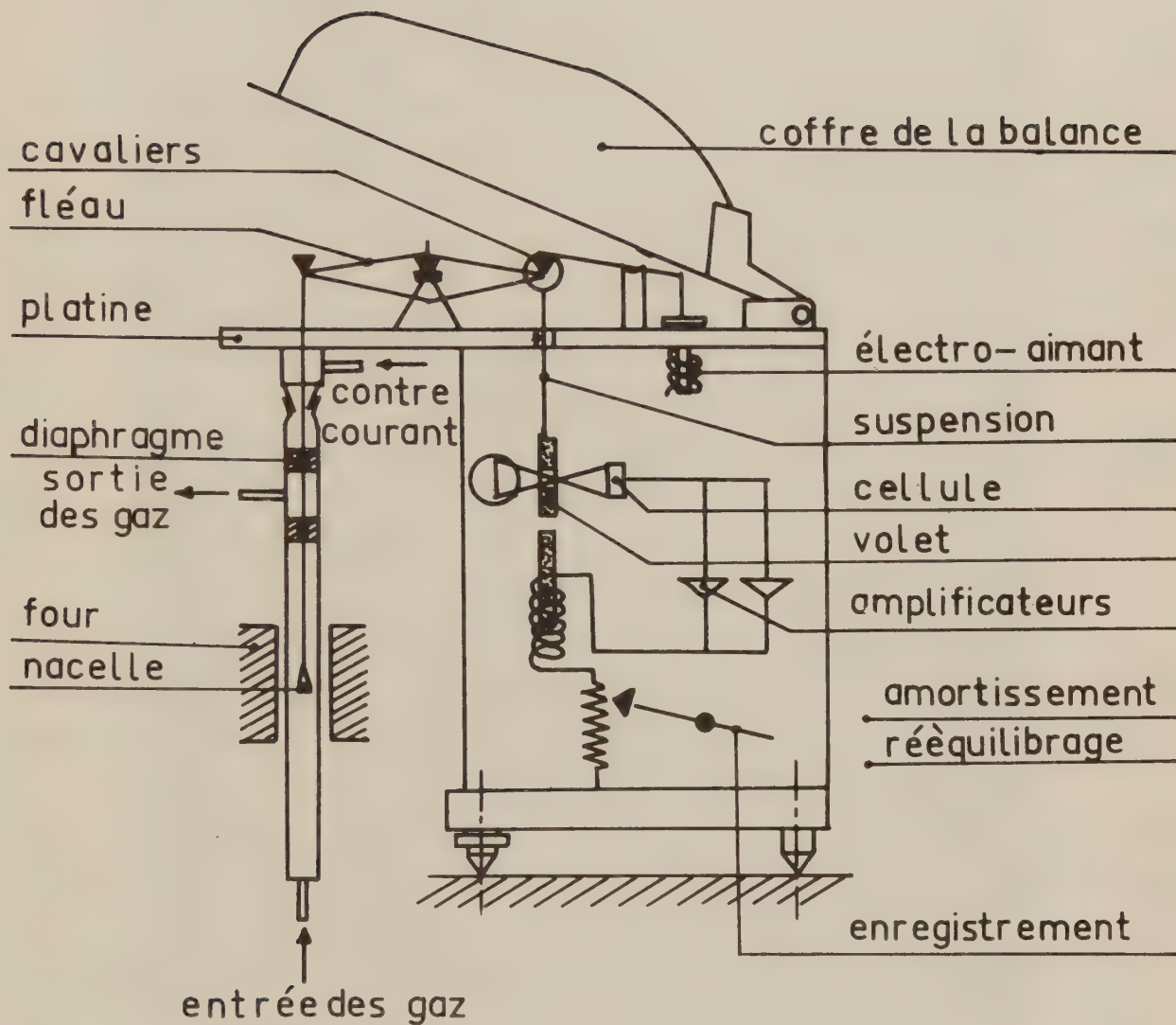


Figure 15 - Schéma général de la thermobalance et dispositif de protection par contre-courant.

La nacelle en monel est suspendue au fléau grâce à un fil de nickel souple de 0,1 mm de diamètre. Passant sans frottements à travers le bouchon de téflon, le fil de suspension constitue, grâce au poids de la nacelle (12 g), un véritable "fil à plomb".

L'enregistrement des diagrammes thermogravimétriques est réalisé par un potentiomètre "MECI" à six voies (figure 16).

II. 2 - Le tube-réacteur (figures 14, 17)

C'est le même que celui utilisé par VANDENBUSSCHE [27]. Il est en monel, muni dans la partie supérieure d'une sortie pour les gaz de réaction vers les colonnes de destruction et de piégeage. Deux diaphragmes en monel, percés d'un trou central pour le passage du fil de suspension de la nacelle, empêchant le gaz fluorant ou les produits de réaction gazeux, de diffuser vers la partie supérieure du dispositif et attaquer ainsi les organes sensibles du fléau. Ils servent également à éviter une trop grande dilution du BrF_5 par l'argon de contre-courant qui est admis au niveau supérieur de la liaison tube-réacteur-thermobalance (figure 17).

Un four annulaire permet d'atteindre la température de réaction voulue, laquelle est directement enregistrée au "MECI" à six voies, grâce à l'emploi de thermocouples en chromel-alumel (2 AB) gainés en monel (diamètre extérieur = 1 mm).

II. 3 - Le circuit BrF_5

Il comprend le dispositif de vaporisation et les conduites vers le tube-réacteur ou vers les colonnes de destruction. La bouteille contenant le pentafluorure BrF_5 , liquide à la température ambiante, est placée dans une étuve étanche, maintenue en permanence à la température de 70°C (figure 18).

À la partie supérieure de l'étuve quatre sorties ont été prévues : une pour le thermomètre de contrôle de la température de l'étuve, la deuxième pour le départ du gaz BrF_5 , la troisième pour un système de fermeture et d'ouverture à distance de la vanne d'alimentation en BrF_5 , enfin la quatrième sortie, de sécurité, est munie d'une vanne sphérique reliée à un circuit de destruction de vapeurs de BrF_5 en cas d'accident survenant à l'intérieur de l'étuve (figure 18).

Les colonnes de destruction sont en monel avec des brides à couteaux et joints métalliques en cuivre. Elles sont remplies de chaux-sodée et chauffées à 100°C.

Pour l'ensemble du circuit, les vannes d'arrêt sont en monel du type à soufflet avec clapet et siège métal-métal ou métal-Kel F (polytrifluoromonochloroéthylène). Les vannes de réglage en monel sont des "vannes-aiguilles" à presse-étoupe en téflon (polytétrafluoréthylène). Enfin les jonctions des canalisations de faible diamètre sont réalisées à l'aide de raccords métalliques "trois pièces".

Les manomètres utilisés sont du type "Blondelle à lame acier" (0, - 760 mm Hg et 0, + 1 000 g/cm²), prétraités au fluor.

L'ensemble du circuit BrF_5 est chauffé à 70°C par des cordons chauffants électriques.

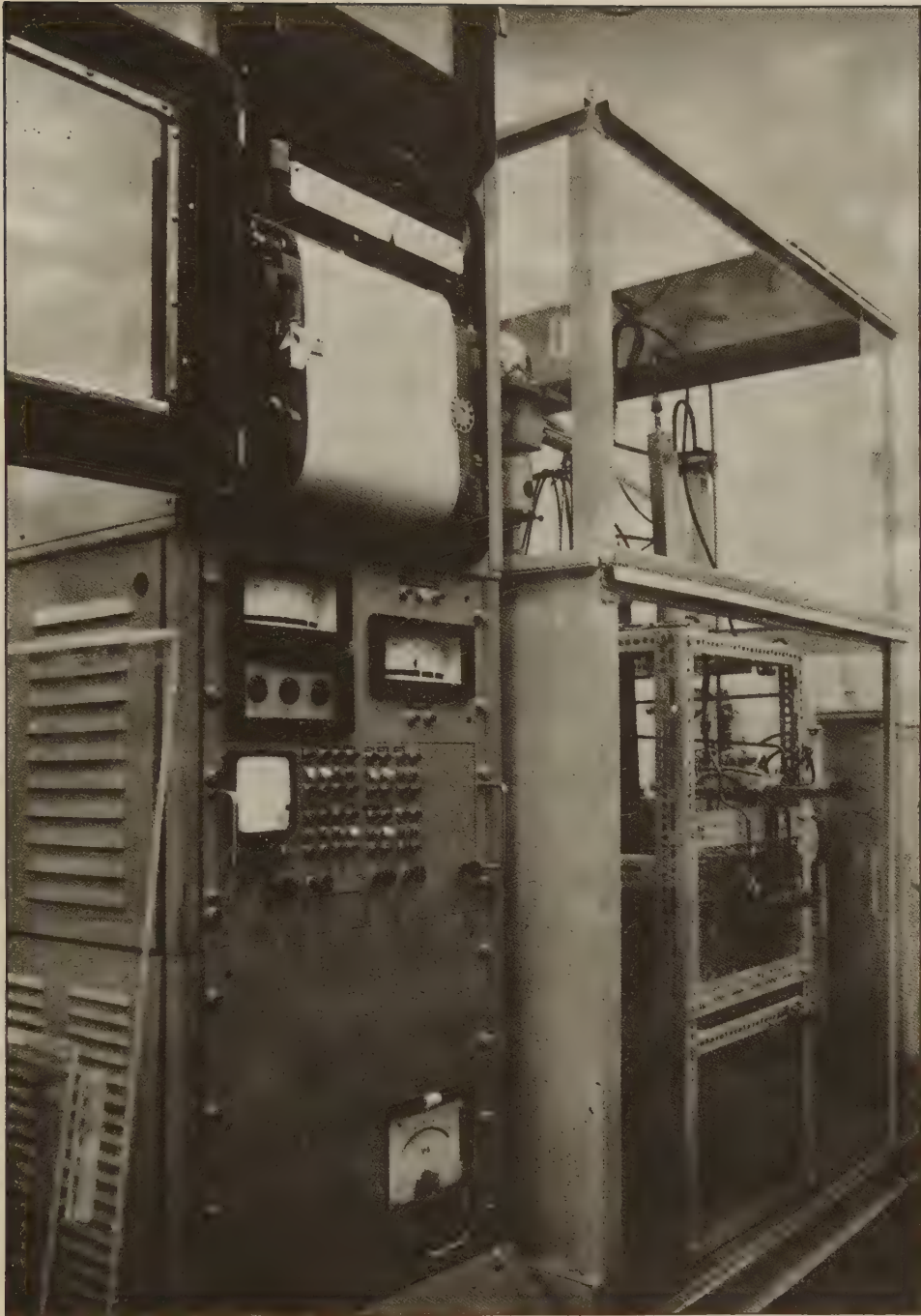


Figure 16 - Ensemble thermobalance inactive.

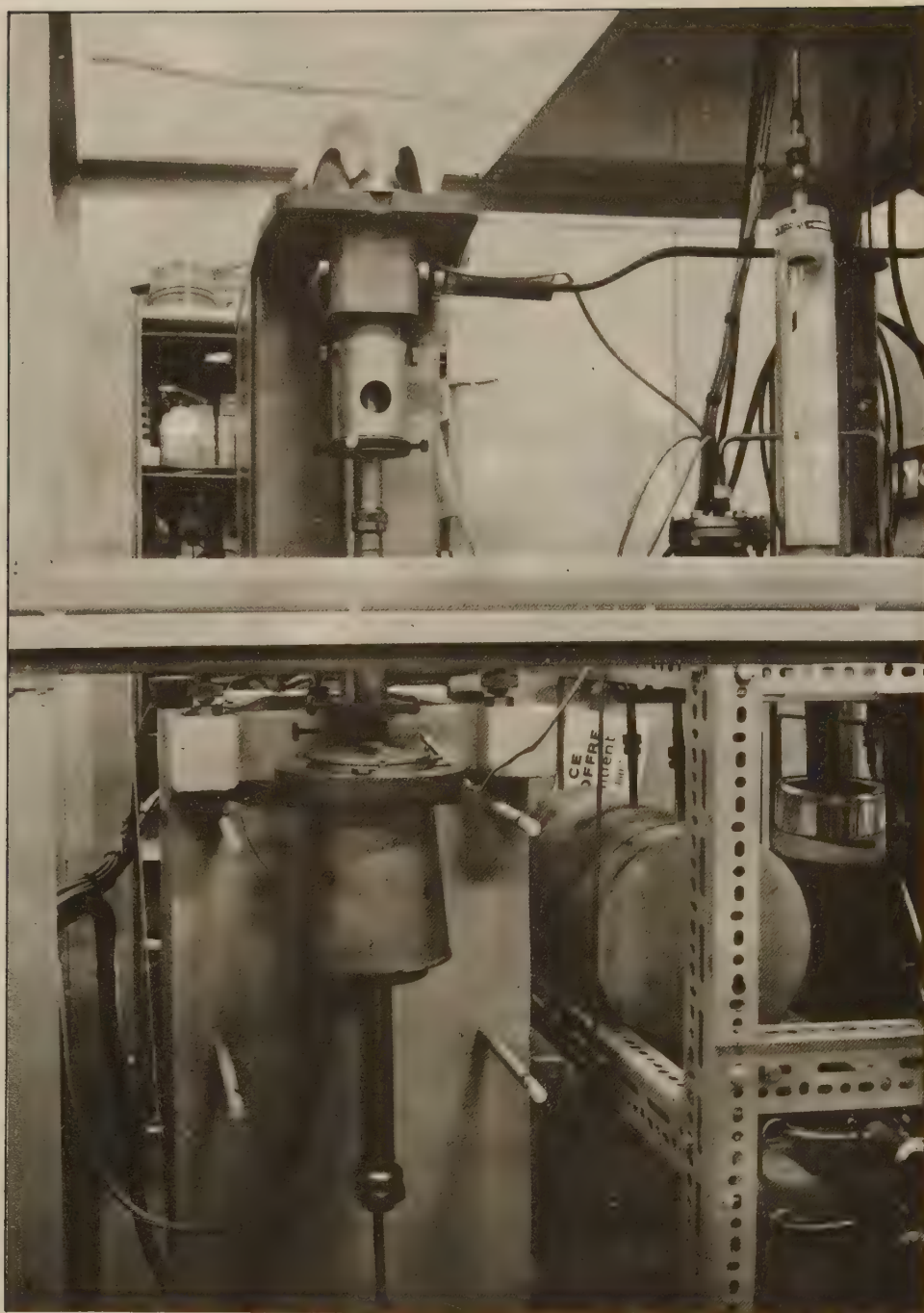


Figure 17 - Thermobalance : tube réacteur



Figure 18 - Bouteille de BrF₅ avec dispositif de protection et de chauffage .

II. 4 - Le circuit argon

L'argon de "qualité Q de l'AIR LIQUIDE" sert à la dilution du BrF_5 gazeux et au contre-courant pour empêcher toute diffusion de gaz fluorants vers le coffret de mesure de la thermobalance. Pour un débit de 10 g.h^{-1} de BrF_5 et 10 l.h^{-1} d'argon, il fallait un débit de contre-courant de 20 l.h^{-1} environ, ce qui est conforme aux calculs déduits de la formule de GILLILAND [50]. Les débits d'argon sont mesurés par des rotamètres "HOUEDEC".

Un petit compresseur permet de maintenir une légère dépression (740 Torr) dans l'ensemble du circuit et favorise ainsi l'extraction des produits de réaction gazeux. Ceux-ci sont retenus soit chimiquement dans les colonnes de NaF et de chaux sodée, soit physiquement dans un piège froid maintenu à -80°C par un mélange de neige carbonique et de trichloréthylène.

Les autres gaz, tels que argon, oxygène, sont rejetés dans le circuit de ventilation générale.

II. 5 - L'essai-type

La prise d'essai de 50 mg de UO_2 en poudre (Merck) est placée dans une nacelle cylindrique en monel où elle est convenablement répartie en une monocouche sur toute la surface. Celle-ci est ensuite accrochée au fil de métal qui la relie au fléau de la thermobalance. Puis l'ensemble est placé dans le tube réacteur chauffé extérieurement par un four électrique annulaire, régulé automatiquement. Deux thermocouples, l'un placé contre la paroi extérieure du tube réacteur assure cette régulation ; le second placé juste au-dessus de l'échantillon, indique la température de réaction. Celle-ci est supposée égale à celle de l'atmosphère qui règne au-dessus de l'échantillon.

Le tube réacteur est ensuite raccordé à la thermobalance d'une façon étanche. Le circuit est mis sous légère dépression et les débits d'argon de dilution et de contre-courant sont stabilisés. Dès que la température de réaction choisie est atteinte, on ouvre la vanne d'alimentation de BrF_5 qui passe directement dans les colonnes de destruction de NaF et de chaux sodée. Ce dispositif par "by-pass" qui n'a pas été représenté sur le schéma général (figure 14) permet de n'admettre le BrF_5 dans le tube réacteur qu'une fois le débit de 10 g.h^{-1} bien ajusté.

En fin de réaction on ferme l'arrivée de BrF_5 et on arrête le chauffage. Le maintien des flux d'argon de dilution et de contre-courant ainsi qu'une mise sous vide grâce à une pompe à palette permet d'éliminer rapidement les moindres traces de BrF_5 . Ceci est très important quand il s'agit d'effectuer des "tests d'interruption" en différents points du diagramme cinétique.

III - Sécurité - Précautions particulières

Comme tous les dérivés fluorés des halogènes, le pentafluorure de brome BrF_5 est très dangereux. Il explose avec l'eau et les matières organiques à la température ambiante. Il attaque le verre et le quartz et entretient la combustion avec le papier, le bois, la peinture, la



Figure 18 bis - Tenue spéciale pour la manipulation de BrF_5

graisse et de nombreux matériaux plastiques.

Parmi les métaux ou alliages qui résistent à sa corrosion on peut citer le nickel, le monel et l'acier inoxydable jusqu'à 200°C.

Il est très toxique : la concentration maximum admissible C. M. A. est de 1 ppm dans l'air par jour de 8 heures de travail . En cas d'accident, il provoque des brûlures thermiques et chimiques et attaque les voies respiratoires. En phase liquide, il y a perte totale de la vue.

BrF_5 est détruit efficacement par réaction chimique avec la chaux sodée à 100°C ou l'alumine activée en proportions plus importantes.

Comme équipement de protection, on recommande des gants neufs, un gilet, des pantalons, un tablier, des chaussures et des guêtres, le tout en cuir spécial (peau de vache). Naturellement, le port de masque d'assaut et de lunettes de sécurité est obligatoire.

Au cours de nos essais, nous avons remarqué que les moindres traces de BrF_5 non piégées attaquent l'huile de la pompe à vide et la tuyauterie en polyéthylène qui relie la sortie de la pompe à la canalisation principale des événements.

Enfin, à chaud, BrF_5 paraît posséder des propriétés de diffusion élevée, ce qui a entraîné une importante corrosion des organes de la thermobalance "UGINE-EYRAULT" utilisée. L'introduction de diaphragmes appropriés en téflon et le réglage en conséquence du débit de contre courant d'argon (25 l.h^{-1}) nous a permis de remédier à cet inconvénient majeur.

En outre un dispositif de destruction par la chaux-sodée à chaud a été prévu à l'intérieur même de l'étuve (pot en monel rempli de chaux sodée entourant la bouteille de BrF_5). A l'extérieur, quatre extincteurs à poudre (Na_2CO_3) avec quatre sacs de chaux sodée ont constamment été tenus à portée de la main en prévision d'incendie, de fuites aux joints ou de rupture de canalisation. Les joints employés étaient en téflon ou en "viton", matériaux plastiques fluorés.

Signalons enfin que les moindres traces de BrF_5 se répandant dans l'atmosphère ambiante peuvent être détectées par leur odeur piquante, un détecteur à fluor, leurs "fumées" quand elles sont importantes ou plus simplement par leur réaction acide sur des bandes de papier pH judicieusement placées.

ANNEXE II

ETUDE EN PLATINE CHAUFFANTE - MICROCINEMA

I - Introduction

Cette technique relativement récente présente trois avantages importants.

La transformation solide-gaz est visualisée et permet donc d'observer la genèse des produits de réaction et même d'en filmer le processus (microcinéma).

La conception de l'appareillage est telle qu'on peut arrêter la réaction étudiée au stade voulu, ce qui est nécessaire pour l'examen de l'interface réactionnelle.

Enfin il est possible de travailler en régime statique ou dynamique avec des quantités de fluor très faibles, ce qui permet de déterminer facilement le type de germination qui amorce la réaction.

II - L'appareillage

Il comprend deux ensembles distincts, non solidaires : la platine chauffante et le dispositif de microcinéma.

II.1 - La platine chauffante (figure 19)

Elle est constituée par une enceinte en monel, étanche au vide poussé. Une fenêtre en quartz permet l'observation de l'échantillon qui peut être chauffé jusqu'à 900°C. Des circuits en monel permettent l'alimentation en fluor distillé ou l'évacuation des produits de réaction gazeux. Le refroidissement extérieur de l'enceinte est assuré par une circulation d'eau. Un four électrique régulé et un thermocouple placé contre la paroi extérieure, dans un "doigt de gant", permettent d'atteindre la température de réaction désirée.

Un groupe annexe permet d'atteindre un vide poussé (10^{-6} Torr) nécessaire pour le dégazage préalable des échantillons et l'extraction rapide des gaz de réaction en cas de "gel" de celle-ci.

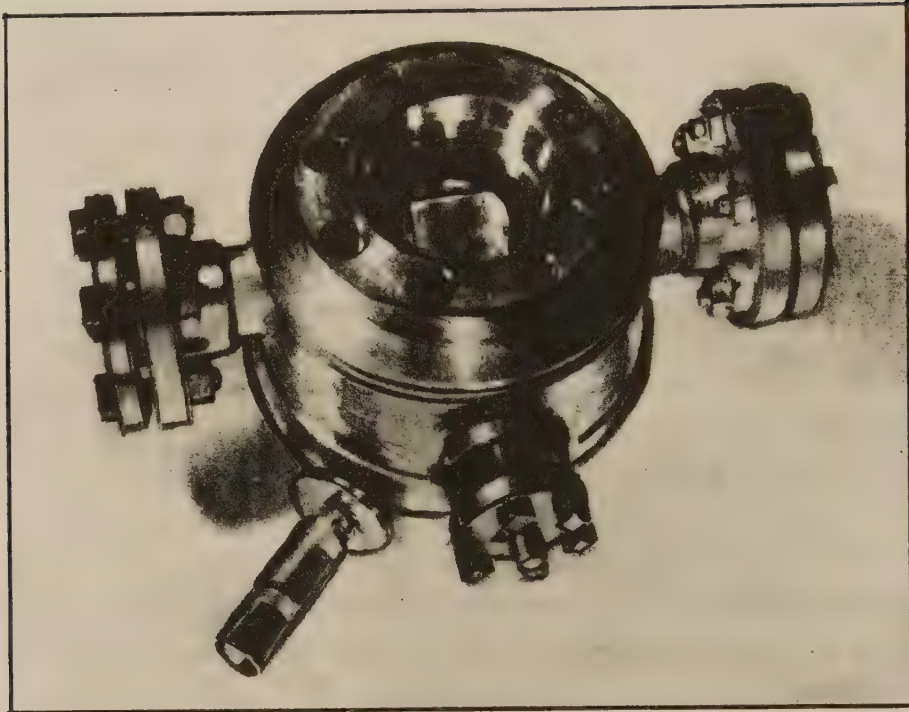


Figure 19 - Platine chauffante

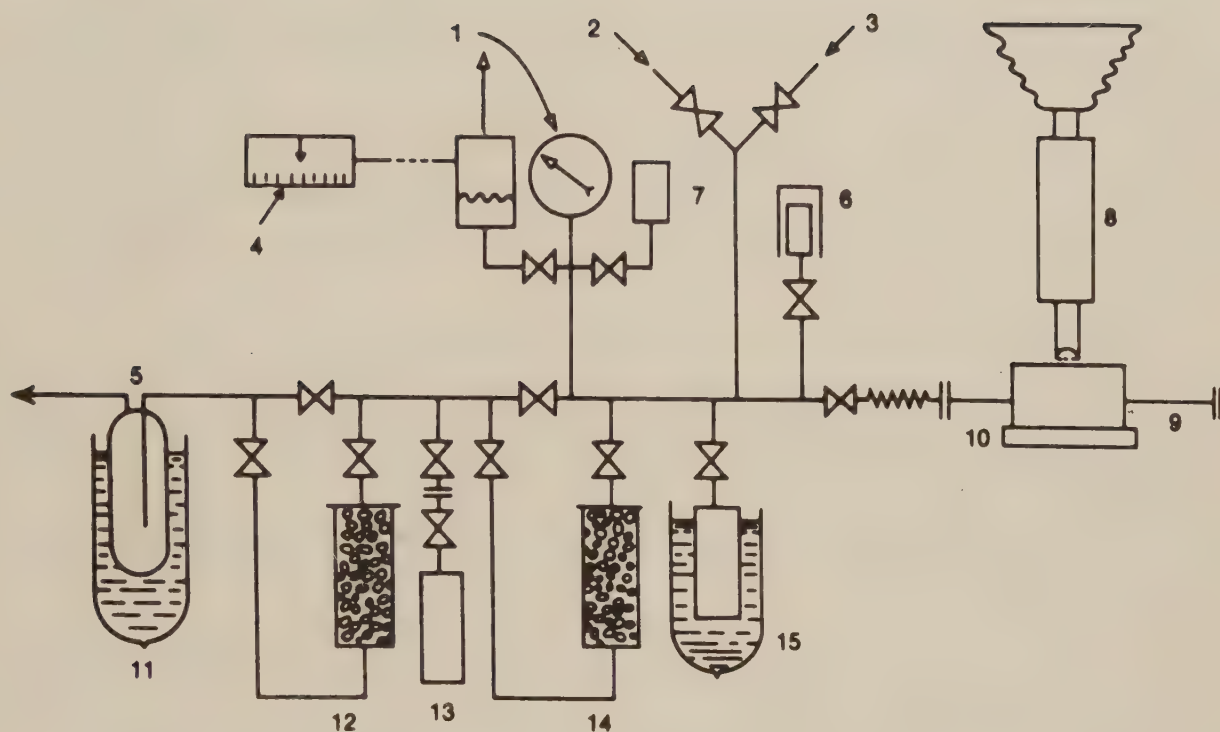


Figure 20 - Platine chauffante : Schéma d'ensemble

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1 : Manomètre type BOURDON | 8 : Microscope |
| 2 : Gaz inerte | 9 : Tubulure supplémentaire |
| 3 : Hydrogène | 10 : Platine chauffante |
| 4 : Capteur de pression à membrane | 11 : Piège froid |
| 5 : Pompe à diffusion d'huile et pompe à palette | 12 : Piège chimique NaCl + KOH |
| 6 : Jauge de Penning | 13 : Bouteille de fluor |
| 7 : Jauge de Pirani | 14 : Piège chimique à NaF |
| | 15 : Récepteur |

II. 2 - Le Microcinéma (figure 20)

Il se compose essentiellement d'un microscope et d'une caméra. Le microscope métallographique employé est le "PANPHOT" des Etablissements LEITZ. Il est muni d'objectifs spéciaux à longue distance focale et complété par un jeu d'accessoires divers :

- lampe à vapeur de mercure pour les examens par fluorescence,
- contraste interférentiel de Nomarski pour la mise en évidence de détails de structure.

Les prises de vues sont effectuées au moyen d'une caméra "ARRIFLEX, 16 mm", suspendue à un lourd bloc de béton qui assure sa stabilité.

L'éclairage de l'échantillon-objet a posé des problèmes délicats. Le pouvoir défecteur varie en effet dans des proportions considérables, de 99 % environ pour un métal poli à quelques pour cent seulement pour un oxyde ou un monocristal couvert de germes.

III - Essai-type

L'échantillon est d'abord placé sur la surface plane de l'enceinte réactionnelle. Pour des poudres très fines, les grains sont placés dans des creux prévus sur la surface de la platine chauffante.

L'ensemble est alors soumis à un dégazage poussé successivement à chaud et à froid pendant plus de 48 heures.

Puis, une fois la température de réaction atteinte et le réglage du microcinéma réalisé, le fluor est introduit dans l'enceinte réactionnelle. L'observation continue permet de déceler les transformations opérées à la surface de l'échantillon, soit au cours du chauffage, soit en cours de réaction. Il est notamment facile de suivre le processus de germination et d'arrêter la réaction au stade désiré.

Parfois il est plus intéressant de procéder autrement. C'est le fluor qui est introduit en premier lieu, la montée en température étant réalisée progressivement et parallèlement à l'évolution du système.

Tous nos examens ont eu lieu en régime statique.

En fin de réaction, le chauffage est arrêté et l'observation de l'échantillon continue sous atmosphère fluorante. On peut aussi extraire les gaz de réaction et voir comment évolue la structure de l'échantillon fluoré, sous vide et en fonction de la chute de température.

Enfin, à la température ambiante, l'échantillon est récupéré sous vide ou en atmosphère inerte dans une boîte à gants spéciale, pour être examiné au microscope électronique. Un examen aux Rayons X et l'analyse chimique des éléments U, O, F, permettent de comprendre les étapes du mécanisme réactionnel.

ANNEXE III

ETUDE DE LA FLUORATION "IN SITU" PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

I - Introduction

Cette technique nous a permis de réaliser pour la première fois la fluoration "in situ" de monocristaux de UO_2 avec la possibilité d'une observation simultanée de la genèse des produits de réaction et leur identification grâce à leurs diagrammes de diffraction électronique.

Elle a aussi l'avantage d'éviter la remise à l'air des échantillons fluorés pour l'examen de leurs spectres. On élimine ainsi les nombreux risques de réactions secondaires qui accompagnent habituellement ces transferts.

II - L'appareillage

L'étude est réalisée dans un diffracteur à électrons rapides (figure 21), type "JEM 302 des Etablissements JEOL" (Japon). La cathode chaude possède un double condenseur et une seule tension d'accélération des électrons (80 KV). La dimension du faisceau dans le plan focal (écran) varie de $160\text{ }\mu$ à $9,3\text{ }\mu$, ce qui donne un pouvoir de résolution compris entre 3.10^{-4} et $0,19.10^{-4}$.

II.1 - La chambre de réaction "in situ" (figures 23, 24)

Elle comporte essentiellement un goniomètre et un dispositif d'observation et de photographie des clichés de diffraction [42] [52].

Pièce maîtresse de l'ensemble, le goniomètre porte à son extrémité un support fixe destiné à recevoir le porte-échantillon avec l'échantillon à examiner. Il est conçu de telle sorte qu'il permet de placer l'échantillon exactement sur la trajectoire du faisceau électronique et de lui donner l'orientation axiale voulue. Il est possible ainsi d'explorer toutes les directions possibles du réseau réciproque du monocristal.

L'échantillon est introduit dans la chambre de réaction grâce à une pince coulissant dans un canal à sas de transfert (figure 21 - face avant). Un porte échantillon avec des vis de fixation, le tout en cuivre d'abord, puis en monel, enfin en uranium métallique, permet de main-

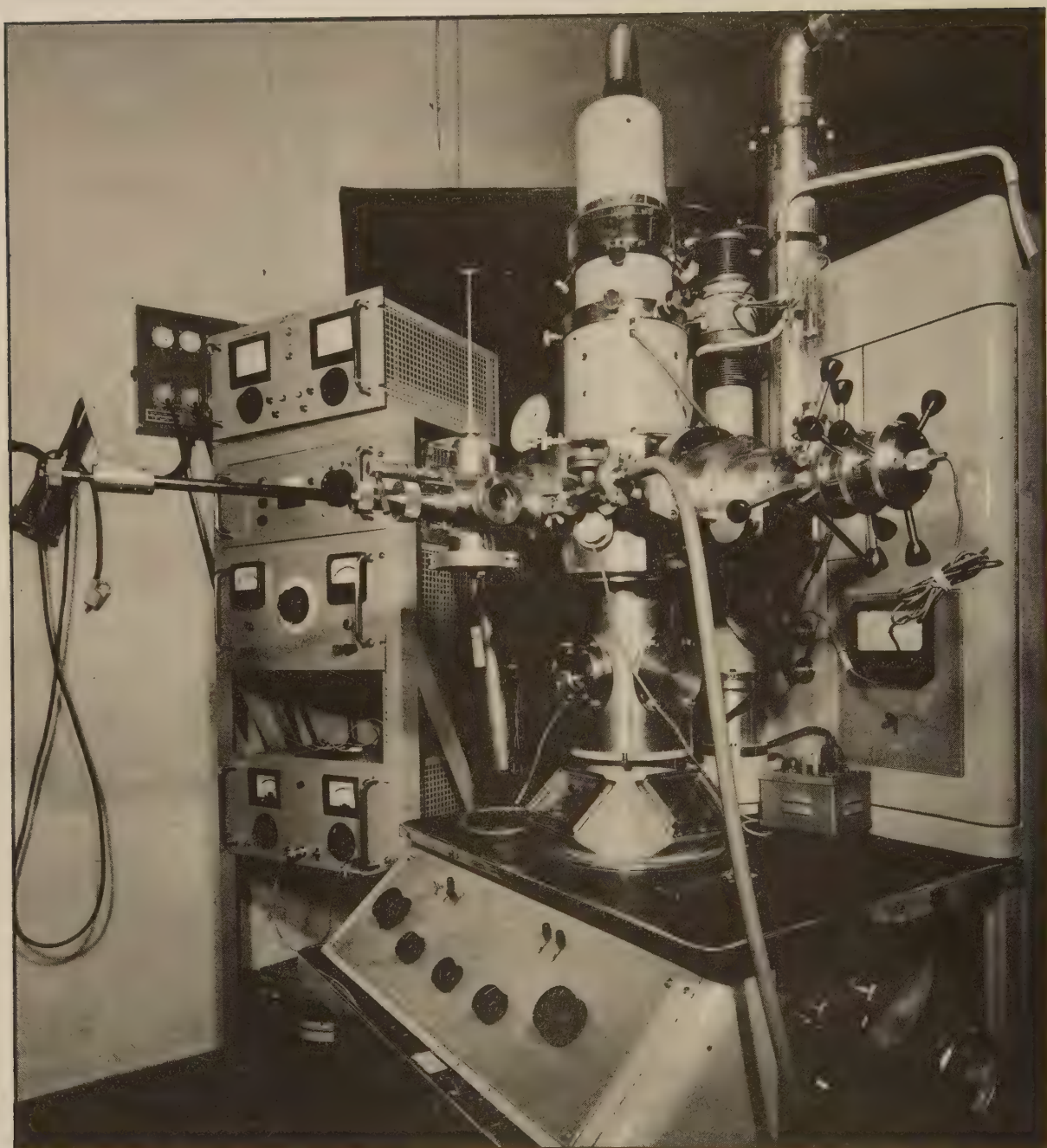


Figure 21 - Diffracteur électronique : Vue d'ensemble.

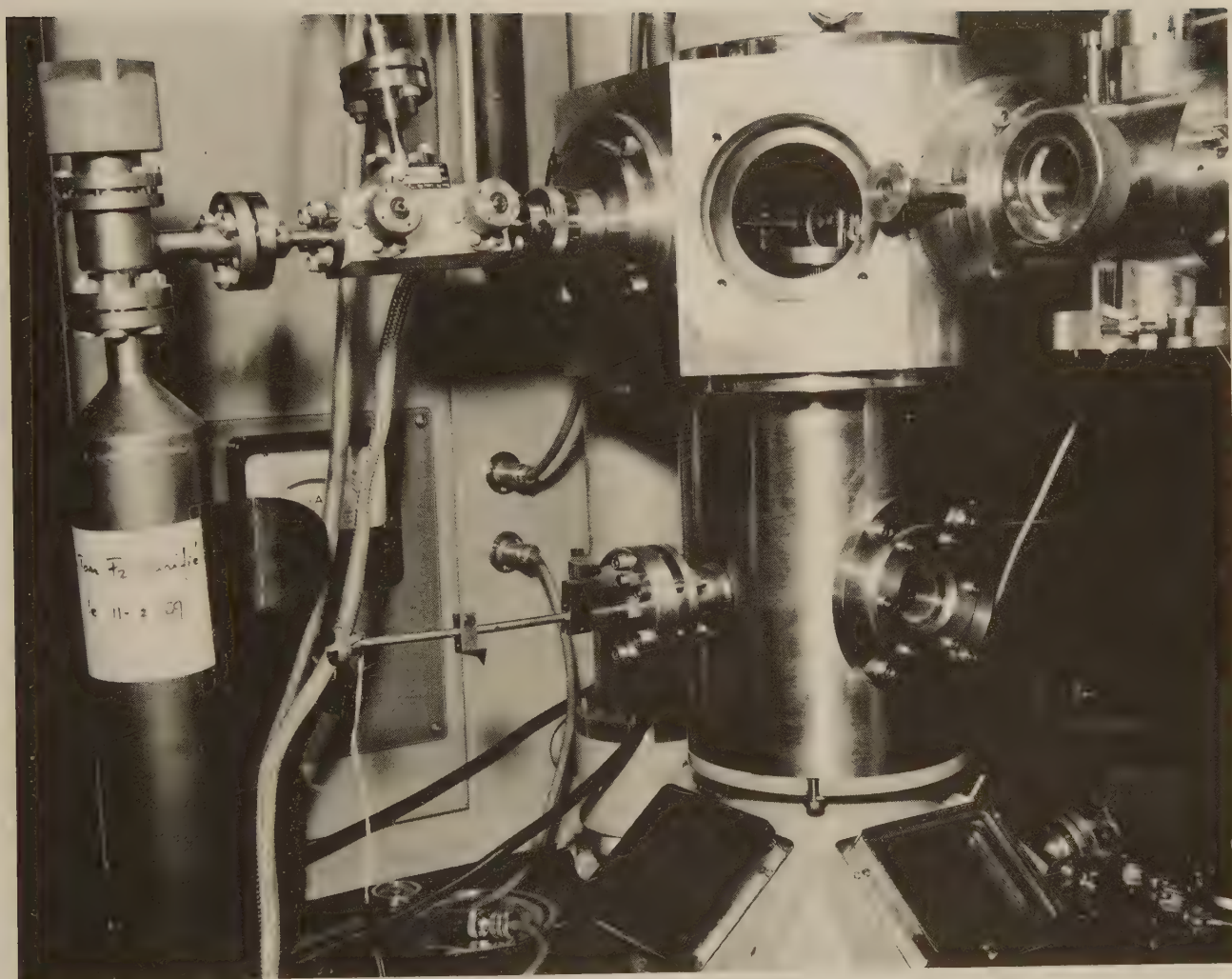


Figure 22 - Ensemble de diffraction : Le dispositif d'alimentation en fluor.



Figure 23 - Ensemble de diffraction : Porte-échantillon et filament de chauffage.

tenir l'échantillon au contact du filament de chauffage et sur la trajectoire verticale du faisceau électronique (figure 24).

Le filament de chauffage est en tantale. Il est alimenté en courant électrique par des conducteurs qui passent par l'axe central du corps du goniomètre (figure 23).

La chambre de réaction est pourvue d'un groupe de pompage primaire et secondaire relié au corps du diffracteur par des ouvertures convenables. Les parois de la chambre peuvent être efficacement refroidies par de l'azote liquide, ce qui permet d'atteindre un bon vide (10^{-6} Torr) et d'éliminer les microtraces de fluor après chaque addition de celui-ci.

Enfin un dispositif d'écran fluorescent inclinable et de prise de photographies des spectres observés par diffraction, permet de suivre la réaction d'une façon continue. La fluoration des monocristaux, l'évolution des structures et leur identification se font ainsi simultanément.

II. 2 - Le dispositif de fluoration "in situ" (figures 22, 23)

Il comprend essentiellement la bouteille de stockage, le système de mesure et la buse de fluoration.

Le fluor distillé et conservé dans une bouteille étanche en monel est admis grâce à des microvannes de réglage dans un volume échantillon de quelques centimètres cubes. Un manomètre prétraité au fluor indique la pression avant et après toute addition de fluor.

Enfin, au moment de la fluoration, la vanne d'alimentation est ouverte et le fluor vient attaquer la surface du monocristal grâce à une buse qui aboutit à quelques millimètres de l'échantillon.

A chaque addition de fluor, la pression partielle locale, à la surface du monocristal, peut atteindre 10^{-2} à 10^{-1} Torr, mais ceci ne dure que quelques secondes, le pompage sous vide permanent ne tardant pas à la ramener à la valeur initiale (de 10^{-6} Torr) du vide.

III - Essai-type : Fluoration "in situ" et identification simultanée

Une fois le vide primaire et secondaire obtenu avec introduction d'azote liquide dans l'enceinte de refroidissement des parois de la chambre de réaction, l'échantillon est porté à la température de réaction désirée.

On procède alors à l'introduction de l'échantillon préalablement fixé sur le porte-échantillon en métal non contaminant en manoeuvrant avec soin la pince de transfert. La fixation de l'échantillon sur le goniomètre est une opération délicate. Il faut donc disposer d'un porte-échantillon parfaitement adapté à son support sur le goniomètre ; l'échantillon est alors bien fixé grâce à des vis ne se déformant pas lors du chauffage ou de la réaction proprement dite.

Quand le monocristal est en place, on procède au réglage de position de l'échantillon par rapport au faisceau électronique et à celui de la face du réseau réciproque la plus caractéristique.

Un premier examen à chaud du spectre de diffraction obtenu par réflexion permet de noter la structure initiale existant en l'absence du fluor. On peut aussi effectuer divers exa-

mens à froid et à différentes valeurs du vide global pour remarquer toutes les influences possibles sur l'évolution de la structure observée.

Enfin on commence, à chaud, la fluoration "in situ" par addition de petites doses de fluor et observation continue des changements de structure qui en découlent. L'examen est effectué dans différents azimuts, ce qui permettra une identification plus facile des nouvelles structures.

L'évolution de la structure monocristalline est suivie d'abord en fonction de la quantité de fluor qui attaque le monocristal, puis en fonction de la température (recuit). Un soin particulier est apporté à la prise de photographies des clichés des structures nouvelles au fur et à mesure de leur apparition.

C'est ainsi que le mécanisme réactionnel est observé aussi bien en présence qu'en absence de fluor, à chaud et à froid : chimisorption - germination - stabilité des phases d'interface.

L'essai terminé, les manoeuvres de départ sont refaites dans l'ordre inverse et l'échantillon est récupéré sous vide si un examen au microscope électronique est prévu.

L'échantillon peut être gardé dans le diffracteur, dans différentes conditions de vide et de température, pour l'étude de la stabilité des phases intermédiaires mises en évidence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AGRON P.
USAEC Report AECD, 1878 (1948).
- [2] LABATON V. Y.
UKAEA, RDB (Cap)/R 8120 (1955).
- [3] VANDENBUSSCHE G.
Rapport C.E.A. - R 2859 (1966).
- [4] JUNGERS J. C. et SAJUS L.
"Analyse cinétique de la transformation chimique"
2 volumes. Edit. TECHNIP. Paris 15° (1968).
- [5] BENARD J.
"L'oxydation des métaux". Tomes I et II.
Gauthier-Villars éditeurs. Paris (1964).
- [6] NGUYEN HOANG NGHI
Rapport C.E.A. R 1976 (1961).
- [7] ANDERSON J. S.
Bull. Soc. Chim., 20, p. 781 (1953).
- [8] CARSLAW H. S., JAEGER J. C.
"Conduction of heats in solids", p. 200.
Oxford Univ. Press. Cambridge (1947).
- [9] VALENSI G., BILLY M.
J. Chim. Phys. 10, p. 832 (1956).
- [10] PILLING N. B., BEDWORTH R. E.
J. Inst. Metals, 29, p. 529 (1923).

- [11] DEMARCO R.E. et coll.
USAEC Rep. NLCO 675 (1957).
- [12] PRAGER S.
Physics, 29, p. 129 (1963).
- [13] WEISSBERG H. L.
J. Appl. Phys., 34, n° 9, p. 2636 (1963).
- [14] HASHKIN Z., SHTRIKMAN
J. Appl. Chim., 33, p. 3125 (1962).
- [15] ABRAMOV A.A., POPOV E.B.
Russian J. Phys. Chem. 41, n° 9, p. 1227 (1967).
- [16] HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F., BIRD R.B.
"Molecular theory of Gases and Liquids"
Wiley Interscience (1961).
- [17] MOTULEVICH V.P. et coll.
"Physical gas dynamics, Heat Exchange and the Thermodynamics of Gases
at high Temperatures"
Izd Akad. Nauk. URSS (1962).
- [18] YUDIN B. F.
Zh. Prikl. Khim. 41, n° 1, p. 24-33 (1968).
- [19] BUDNIKOV P.P., GINSTLING A.M.
"Reactions in Solid Mixtures".
Gosstroizdat. Moscou (1961).
- [20] GINSTLING A.M. and BROUNSHTEIN B.I.
Zh. PRIKL-KHIM 23, p. 1249 (1950).
- [21] RECK R.A. and RECK G.P.
J. Chem. Phys. 49, n° 2, p. 701 (July 1968).
- [22] MASON E.A., MALINAUSKAS A.P., EVANS R.B.
J. Chem. Phys. 46, p. 3199 (1967).
- [23] ISHIDA M., WEN C.Y.
A.I. Ch. E. Journal, 14, n° 2, p. 311 (1967).
- [24] MAMPEL K.L.
Z. Phys. Chem., A 187, p. 43 et p. 235 (1940)

- [25] LABATON V. Y.
UKAEA, IGR. R/C.A. 193 (1956) and
J. Inorg. Nucl. Chem., 10, p. 86 (1959).
- [26] DELMON B.
Rev. Inst. Fr. Petrole, XVI, 12, 1477 (1961).
- [27] VANDENBUSSCH G.
Rapport C.E.A. R 2859 (1966).
- [28] DELMON B.
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 16, 4, pp. 425, 433 et 5, p. 583 (1961).
- [29] TAMMANN G.
Z. Anorg. Allgem. Chem. 163, p. 1 (1927).
- [30] JANDER W.
Z. Anorg. Allgem. Chem. 166, p. 31 (1927).
- [31] LORENZEN J., RAFF L. M.
J. Chem. Phys. 49, n° 3, p. 1165 (1968).
- [32] YAGI S. et KUNII D.
"Fifth Symp. int. on combustion", p. 231, Reinhold, New York (1955).
- [33] STEINDLER M. J., STEIDL D. V.
USAEC Rep. ANL 5924 (1958).
- [34] BRATER D. C. et SMILEY S. H.
"Progress in Nuclear Energy" (1958) séries III, vol. 2 (in : BRUCE F. R. et coll.)
p. 137 - Pergamon Press Ltd. London.
- [35] IWASAKI M. et SAKURAI T.
J. Nucl. Sc. Techn. 2, 6, p. 225 (1965).
- [36] LABATON V. Y.
J. Inorg. Nucl. Chem., 1, p. 86 (1959).
- [37] JARRY R. L., STEINDLER M. J.
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, p. 127 (1968).
- [38] BAUER E.
"The study of the degree of order in adsorption by electron diffraction"
Adsorption et Croissance Cristalline.
Congrès C. N. R. S. Nancy, 19-48 (1965).

- [39] GARY W., MITCHELL F., LAWLESS R.
"Leed and Heed studies of the interaction of oxygen with single crystal surfaces of Copper"
Surf. Sci. 8, p. 130-164 (1967).
- [40] MITCHELL, GARY and LAWLESS
Appl. Phys. Let. 7, p. 173 (1965).
- [41] SEWELL P.B. and COHEN M.
Appl. Phys. Let. 7, p. 32 (1965).
- [42] VIGNER D., RIWAN R. et AUGUIN B.
Journal de Microscopie 8, n° 6, p. 649-662 (1969).
- [43] VINCENT L. M.
Chimie et Industrie 95, n° 4, p. 611 (1966).
- [44] TRILLAT J. J., TERTIAN L., TERAQ N.
C. R. Acad. Sci. 245, p. 596 (1957).
- [45] VIGNER D. et OSTERERO J.
"Programme FORTRAN appliqué à la diffraction des électrons rapides"
Notes non publiées, 1970.
- [46] KEMMLER-SACK S.
Z. Naturforschg. 22 b, p. 597 (1967).
- [47] DELMON B.
"Introduction à la cinétique hétérogène"
Edit. TECHNIP. Paris (1969).
- [48] IDRISSE R. et KIKINDAI T.
C. R. Acad. Sc. Paris, 270, p. 765-768 (Mars 1970).
- [49] Propriétés de BrF_5 - Sécurité
Note Sécurité ANL (1966) (Communication personnelle).
- [50] GILLILAND
Ind. Eng. Chem. 26, p. 681 (1934).
- [51] MATCHERET G.
(Thèse)
C. E. A. R 4051 (1970).

[52]

VIGNER D.

(Thèse)

C.E.A. R 3847 (1969).

Manuscrit reçu le 6 avril 1971

Vu et approuvé
Paris, le 11 Décembre 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

L. GAUTHIER

Vu
et Permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris

R. MALLET

